

Sammlung und Charakterisierung von Aerosolpartikeln in der polaren Stratosphäre

Elektronenmikroskopische Analyse stratosphärischer Partikel der Kampagnen SOLVE 2000
und BEXUS 20

Genehmigte Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt von Dipl. Ing. Katharina Schütze aus Frankfurt am Main

Am Fachbereich für Material- und Geowissenschaften der TU Darmstadt

1. Gutachten: Prof. Dr. Stephan Weinbruch

2. Gutachten: Prof. Dr. Stephan Borrmann

Tag der Einreichung: 10.11.2017

Tag der Prüfung: 19.02.2018

Darmstadt 2018



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

DLR CC-BY 3.0

Schütze, Katharina: Sammlung und Charakterisierung von Aerosolpartikeln in der polaren Stratosphäre

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-73365

Tag der mündlichen Prüfung: 19.02.2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/de>

Für Anna Elisabeth Schütze (*1928 - †2009)

Abstract

Submicron aerosol particle samples were collected in the polar stratosphere by means of specially designed impactors. First, SOLVE (SAGE III Ozone Loss and Validation Experiment) was conducted from January until March 2000. The samples were collected onboard the ER-2 research aircraft in an altitude range between 17.3 and 19.9 km. Eleven particle samples, collected inside and outside of the polar vortex were analyzed by high-resolution transmission and scanning electron microscopy (TEM/SEM) combined with energy-dispersive X-ray microanalysis. In total, 4202 particles (TEM=3872; SEM=330) were characterized regarding size, chemical composition, mixing state and nanostructure. Particles that are volatile under the electron beam contain hydrogen sulfates and ammonium sulfates. Volatile particles dominate the samples by volume. In addition, refractory carbonaceous with sizes between 20 to 830 nm were detected. Most of the refractory carbonaceous particles are externally mixed and contain additional elements to C and O. The median of the particle number mixing ratio of the refractory carbonaceous particles is $1.1 \text{ (mg air)}^{-1}$.

This study is the first that shows high resolution images of refractory carbonaceous particles collected in the polar stratosphere. The refractory carbonaceous particles are mostly completely amorphous. A few of the particles show partial ordering with a graphene sheet separation distance of $0.37 \pm 0.06 \text{ nm}$ (mean value \pm standard deviation). The particles are mainly composed of carbon and oxygen showing an atomic O/C ratio of 0.11 ± 0.07 . In addition, the majority ($\sim 84 \%$) of the refractory carbonaceous particles contain minor amounts of the elements Si, S, Fe, Cr and Ni with atomic ratios relative to C of Si/C: 0.010 ± 0.011 ; S/C: 0.0007 ± 0.0015 ; Fe/C: 0.0052 ± 0.0074 ; Cr/C: 0.0012 ± 0.0017 ; Ni/C: 0.0006 ± 0.0011 (all mean values \pm standard deviation). Examinations with high resolution element distribution images reveal no heterogeneous inclusions of those elements, i.e. the minor elements are homogeneously distributed within the carbonaceous matrix. There was no difference in size, nanostructure and elemental composition between particles collected inside and outside of the polar vortex.

Comparison with the most probable sources for the refractory carbonaceous particles reveal that aircraft exhaust, volcanic emissions and biomass burning can certainly be excluded based on chemistry and nanostructure. The same counts for the globally important but less probable sources wood burning, coal burning, diesel engines and ship emissions.

Rocket exhaust cannot be excluded as a source for the refractory carbonaceous particles. Extraterrestrial particles, potentially originating from meteoric ablation and fragmentation and carbonaceous material from interplanetary dust particles remain as a potential source, but more work is required for an unequivocal identification of the source.

Second, during BEXUS (**B**alloon **EX**periments for **U**niversity **S**tudents), sampling was conducted during one stratospheric balloon flight in October 2015, launching in Kiruna, Sweden. The development as well as the testing of all components of the experiment named COSPA (**C**ollection of **S**tratospheric **P**Articles) was conducted in the frame of this work.

At the time of collection, the polar vortex had not evolved, yet. Eight particle samples were obtained consecutively from the start on ground through the rise in the troposphere and stratosphere to a final altitude of 28.2 km. The balloon was drifting eastwards and crossing the Finnish border before purposeful cut off. Particle characterization was conducted with SEM and TEM techniques. The particle load in the troposphere was dominated by volatile particles mainly composed of S and O. In addition, soot particles from combustion of fossil fuels or biomass as well as complex salt particles, probably originating from aged sea salt, were found. A change in particle chemistry was detected both for volatile and refractory stratospheric particles. The volatile particles are mainly composed of carbon, nitrogen and oxygen (probably ammoniumnitrate or ammoniumsulfate and condensed organics) in most of the stratospheric samples. In total, 37 refractory particles were collected in the stratosphere: Complex salts (number = 8), siliconoxide (Si_xO_y) (4), ironoxide (Fe_xO_y) (1), iron- and magnesium-rich silicates (19) and aluminumoxides (5). The source of the complex salt particles remains unknown. The particles of the last four groups are internally mixed with the volatile particles and probably stem from extraterrestrial material (with a mass mixing ratio of $2.8 \times 10^{-2} \text{ mg}^{-1}$), evolved either by recondensation of gases or ablation products. Anyhow, a terrestrial source of the particles cannot equivocally be excluded without information regarding isotopic composition.

The successfully applied COSPA experiment can serve as basis for further light-weight balloon launches for the collection of stratospheric particles to obtain the influence of different terrestrial and extraterrestrial sources on the stratospheric particle load.

Kurzfassung

In der polaren Stratosphäre wurden Aerosolpartikel im Submikrometerbereich mit speziell dafür angefertigten Impaktoren gesammelt.

Während SOLVE (**SAGE III Ozone Loss and Validation Experiment**) wurden elf Proben im Zeitraum von Januar bis März 2000 an Bord des ER-2 Forschungsflugzeugs in einem Höhenbereich von 17.3 – 19.9 km gesammelt. Die Partikelsammlung erfolgte sowohl innerhalb als auch außerhalb des **Polaren Vortex (PV)**. Mittels hochauflösender Transmissions- und **Rasterelektronenmikroskopie (TEM/SEM)**, gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX), wurden 4202 Partikel (TEM=3872; SEM=330) bezüglich ihrer Größe, chemischen Zusammensetzung, dem Mischungszustand und der Nanostruktur untersucht. Volatile Partikel bestehen aus Hydrogensulfaten und Ammoniumsulfaten. Diese treten dominant in den Proben in Bezug auf das impaktierte Volumen auf. Außerdem wurden refraktäre Kohlenstoffpartikel mit Größen zwischen 20 bis 830 nm detektiert. Die meisten der refraktären Kohlenstoffpartikel sind extern gemischt und enthalten neben C und O weitere Elemente. Der Median des Mischungsverhältnisses der refraktären Kohlenstoffpartikel beträgt $1.1 \text{ (mg Luft)}^{-1}$.

Dies ist die erste Studie, die Hochauflösungsaufnahmen refraktärer Kohlenstoffpartikel, die in der polaren Stratosphäre gesammelt wurden, zeigt. Die gefundenen refraktären Kohlenstoffpartikel sind in der Regel vollständig amorph. Einige Partikel zeigen eine unvollständige Ordnung mit Netzebenenabständen von $0.37 \pm 0.06 \text{ nm}$ (Mittelwert \pm Standardabweichung). Im energiedispersiven Röntgenspektrum (EDX) treten hauptsächlich die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff mit einem atomaren O/C-Verhältnis von 0.11 ± 0.07 auf. Zusätzlich enthält die Mehrheit der refraktären Kohlenstoffpartikel ($\sim 84\%$) Spuren der Elemente Si, S, Fe, Cr und Ni mit atomaren Verhältnissen relativ zu C von Si/C: 0.010 ± 0.011 ; S/C: 0.0007 ± 0.0015 ; Fe/C: 0.0052 ± 0.0074 ; Cr/C: 0.0012 ± 0.0017 ; Ni/C: 0.0006 ± 0.0011 (alle Mittelwert \pm Standardabweichung). Hochauflösende Elementverteilungsbilder zeigen keine heterogenen Einschlüsse dieser Elemente, d.h. die Spurenelemente sind homogen in der kohlenstoffreichen Matrix verteilt. Bezüglich der Größe, Nanostruktur und Elementzusammensetzung lassen sich keine Unterschiede zwischen Partikeln die innerhalb und außerhalb des Polaren Vortex gesammelt wurden, finden.

Vergleiche mit den wahrscheinlichsten Quellen für refraktäre Kohlenstoffpartikel zeigen, dass Flugzeugabgase, vulkanische Emissionen und Biomasseverbrennung mit Sicherheit als Quellen für refraktäre Kohlenstoffpartikel ausgeschlossen werden können. Dasselbe gilt für die global

wichtigen, aber weniger wahrscheinlichen Quellen Holzverbrennung, Kohleverbrennung, Dieselmotoren und Schiffsemissionen.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Partikel von Raketenabgasen stammen. Als wahrscheinlichste Quellen gelten jedoch kohlenstoffreiches Material von Interplanetaren Staubpartikeln oder Produkte aus meteorischer Ablation- oder Fragmentation. Allerdings ist noch weitere Arbeit nötig, um eine eindeutige Quelle identifizieren zu können.

Während BEXUS (Balloon EXperiments for University Students) wurden Partikelproben während eines Stratosphärenflugs im Oktober 2015 gesammelt. Die Kampagne fand im nordschwedischen Kiruna statt. Die Planung, Entwicklung und das Testen aller notwendigen Komponenten für den Aufbau des COSPA (Collection of Stratospheric Particles) Experimentes wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Zum Zeitpunkt der Sammlung war der polare Vortex noch nicht ausgebildet. Acht Partikelproben wurden nacheinander vom Start bis in eine finale Höhe von 28.2 km gesammelt. Der Ballon driftete während des Fluges in Richtung Osten und überquerte die finnische Grenze kurz vor dem gezielten Ablassen der Gondel. Messungen mittels SEM und TEM, gekoppelt mit EDX, haben ergeben, dass die Partikelzusammensetzung in der Troposphäre von volatilen Partikeln, die hauptsächlich aus Schwefel und Sauerstoff bestehen, dominiert wird. Weiterhin wurden Rußpartikel, die von der Verbrennung fossiler Brennstoffe oder Biomasse stammen und komplexe Salzpartikel, vermutlich von gealtertem Seesalz, gefunden. In der Stratosphäre ändert sich sowohl die Zusammensetzung der volatilen als auch der refraktären Partikel. Die volatilen Partikel sind sehr kohlenstoffreich und werden in den meisten Proben von Stickstoff dominiert (vermutlich Ammoniumnitrat oder Ammoniumsulfat). In Summe wurden 37 refraktäre Partikel in der Stratosphäre gesammelt: komplexe Salzpartikel (Anzahl $n = 8$), Siliziumoxid (Si_xO_y) (4), Eisenoxid (Fe_xO_y) (1), Eisen- und Magnesiumreiche Silikate (19) und Aluminiumoxidpartikel (5). Die Quelle der stratosphärischen komplexen Salzpartikel ist unbekannt. Die Partikel der letzten vier Gruppen sind intern mit volatilen Partikeln gemischt und stammen vermutlich von extraterrestrischem Material (mit einem Mischungsverhältnis in der stratosphärischen Luft von $2.8 \times 10^{-2} \text{ mg}^{-1}$); entweder von rekondensierten Gasen oder Ablationsprodukten. Allerdings kann eine terrestrische Quelle der Partikel nicht ohne isotochemische Messungen ausgeschlossen werden.

Das erfolgreich durchgeführte COSPA-Experiment kann als Basis für weitere Leichtgewicht-Ballonflüge für die Sammlung von stratosphärischen Partikeln dienen, um den Einfluss verschiedener terrestrischer und extraterrestrischer Quellen auf die stratosphärische Partikelzusammensetzung zu identifizieren.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus den Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht worden. Diese Arbeit hat in dieser oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen. Die schriftliche Fassung stimmt mit der elektronischen Fassung überein.

Darmstadt, den 10.11.2017

Katharina Schütze

Inhalt

| | |
|---|------|
| Abstract | I |
| Kurzfassung | III |
| Eidesstattliche Erklärung | V |
| Inhalt | VI |
| Abkürzungsverzeichnis | VIII |
| 1.....Ziel der Arbeit | 1 |
| 2.....Einleitung | 2 |
| 2.1. Die Stratosphäre | 2 |
| 2.2. Stratosphärische Partikel | 3 |
| 2.2.1. Volatile Partikel | 3 |
| 2.2.2. Refraktäre Partikel | 4 |
| 2.2.3. Partikelbildung und Transportwege in die Stratosphäre | 5 |
| 2.2.4. Auswirkungen des stratosphärischen Aerosols | 7 |
| 2.2.5. Messmethoden zur Charakterisierung und Quantifizierung stratosphärischen Aerosols | 9 |
| 3.....Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE) III Ozone Loss and Validation Experiment (SOLVE) | 11 |
| 3.1. Probensammlung und meteorologische Bedingungen | 11 |
| 3.2. Elektronenmikroskopie | 13 |
| 3.3. Nano Sekundärionen Massenspektrometrie (Nano SIMS) | 18 |
| 3.4. Statistische Analyse | 18 |
| 3.5. Ergebnisse | 19 |
| 3.6. Diskussion und Interpretation | 31 |
| 3.6.1. Refraktäre Kohlenstoffpartikel in der polaren Stratosphäre | 31 |
| 3.6.2. Potenzielle Quellen refraktärer Kohlenstoffpartikel | 35 |
| 4.....Sammlung Stratosphärischer Partikel während des Balloon EXperiments for University Students (BEXUS) | 46 |
| 4.1. Aufbau des Experiments | 46 |
| 4.1.1. Mechanischer Aufbau | 46 |
| 4.1.2. Thermisches Design | 48 |
| 4.1.3. Stromversorgung und Datenübertragung | 49 |
| 4.1.4. Komponenten | 50 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.2. | Komponententests | 55 |
| 4.2.1. | Versuche in der Kältekammer | 56 |
| 4.2.2. | Versuche in der Vakuumkammer | 60 |
| 4.3. | Ballonflug | 61 |
| 4.4. | Sammelbedingungen | 63 |
| 4.5. | Untersuchung der Proben mittels Elektronenmikroskopie | 63 |
| 4.6. | Ergebnisse | 64 |
| 4.6.1. | Sammelbedingungen | 65 |
| 4.6.2. | Ergebnisse der Messung mittels SEM/TEM | 68 |
| 4.7. | Diskussion | 83 |
| 4.7.1. | Volatile Partikel | 83 |
| 4.7.2. | Refraktäre Partikel | 85 |
| 4.7.3. | Mischungsverhältnis von Partikeln extraterrestrischen Ursprungs in der Stratosphäre | 94 |
| 4.7.4. | Potenzielle Quellen für Artefakte während der Sammlung stratosphärischer Proben | 94 |
| 5. | Zusammenfassung und Ausblick | 96 |
| | Literaturverzeichnis | 99 |
| | Abbildungsverzeichnis | 119 |
| | Tabellenverzeichnis | 125 |
| | Anhang A | 126 |
| | Anhang B | 127 |
| | Anhang C | 129 |
| | Danksagung | 130 |
| | Lebenslauf | 131 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---|---|
| AMA | Asiatische Monsun Antizyklone |
| AOS | Aluminum Oxide Spheres |
| ATAL | Asian Tropopause Aerosol Layer/Asiatische Tropopausen Aerosolschicht |
| BB | Biomass Burning/Biomasseverbrennung |
| BC | Black Carbon |
| BEXUS | Balloon EXperiments for University Students |
| BrO | Brommonoxid |
| CAD | Computer Aided Design |
| CI | Kohliger Chondrit, benannt nach dem Fall von Ivuna, Tansania |
| ClO | Chlormonoxid |
| ClONO ₂ | Chlornitrat |
| CM | Kohliger Chondrit, benannt nach dem Fall von Mighei, Ukraine |
| CNC | Condensation Nuclei Counter |
| COPAS | COdensation PArticle counting System |
| COSPA | COllection of Stratospheric aerosol Particles |
| DLR | Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt |
| D _{pa} | Projizierter Flächendurchmesser |
| EBASS | ESRANGE BALloon Service System |
| EDX | Energy-Dispersive X-ray Detection/Energiedispersive Röntgenmikroanalyse |
| E-Link | ESRANGE Airborne Data Link |
| ESRANGE | European Space and Sounding Rocket Range |
| FCAS | Denver's airborne focused cavity aerosol spectrometer |
| (Fe,Mg) ₂ Si ₂ O ₆ | Orthopyroxene; Mischkristallreihe zwischen Enstatit und Ferrosilit |
| (Fe,Mg) ₂ SiO ₄ | Olivine; Mischkristallreihe zwischen Forsterit und Fayalit |
| Fe ₃ O ₄ | Magnetit |
| H ₂ | Wasserstoff |
| HCl | Chlorwasserstoff |
| HNO ₃ | Salpetersäure |
| H ₂ O | Wasser |
| H ₂ SO ₄ | Schwefelsäure |
| IDP | Interplanetary Dust Particles/Interplanetare Staubpartikel |
| KCl | Kaliumchlorid |
| K ₂ SO ₄ | Kaliumsulfat |
| LiDAR | Light Detection and Ranging |
| MACS | Multi-Sample Aerosol Collection System |
| MINI | Micro INertial Impactor |
| MS | Massenspektrometrie |
| MSP | Mesospheric Smoke Particles |
| n | Anzahl |
| NASA | National Aeronautics and Space Administration |
| N ₂ H ₄ | Hydrazin |
| NH ₄ ClO | Ammoniumperchlorat |
| NMASS | Nucleation-Mode Aerosol-Size Spectrometer |
| N ₂ O | Lachgas |

| | |
|-----------------|--|
| O ₂ | Sauerstoff |
| OPC | Optical Particle Counter |
| PALMS | Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry |
| PCB | Printed Circuit Board; Leiterplatte |
| PIXE | Proton Induced X-ray Emission |
| POM | Particulate Organic Matter |
| PV | Potenzielle Vortizität/Potential Vorticity |
| PVU | Potential Vorticity Unit |
| RTEM | Rastertransmissionselektronenmikroskop(ie) |
| SIMS | Sekundärionen Massenspektrometrie |
| SNSB | Swedish National Space Board |
| SO ₂ | Schwefeldioxid |
| SOLVE | Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE) III Ozone Loss and Validation Experiment |
| SP2 | Single Particle Soot Photometer |
| STS | Supercooled Ternary Solutions/Unterkühlte Ternäre Mischungströpfchen |
| TTL | Tropical Transition Layer |
| UT/LS | Upper Troposphere/Lower Stratosphere |
| WOPC | Wyoming's balloon-borne Optical Counter |
| Z | Ordnungszahl |
| ZAF | Ordnungszahl-Absorption-Fluoreszenz-Korrektur |

1. Ziel der Arbeit

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit basieren auf zwei Studien, die sich mit der Charakterisierung von stratosphärischen Aerosolpartikeln beschäftigen. Die SOLVE Kampagne fand im späten Herbst 1999 und von Januar bis März 2000 statt mit Basis in Kiruna/Schweden. Die Proben für die in dieser Arbeit beschriebene Teilstudie wurden mit einem Impaktor an Bord des ER-2 Forschungsflugzeugs in der polaren Stratosphäre innerhalb und außerhalb des polaren Vortex gesammelt. Die Charakterisierung der Partikelproben erfolgte mittels Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX). Die mit diesen Methoden erlangten Informationen zur Größe, Chemie, Morphologie, Nanostruktur und Mischungszustand ermöglichen es, Rückschlüsse auf die Herkunft der Partikel zu ziehen.

Die BEXUS Kampagne fand im Oktober 2015 statt, zu einer Zeit, in der der polare Vortex noch nicht ausgebildet war. Während eines Ballonfluges wurden Aerosolpartikel sowohl während des Aufstiegs in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre bis in eine Höhe von 28 km gesammelt. Somit lassen sich Veränderungen in der Zusammensetzung des Aerosols in unterschiedlicher Höhe beobachten. Neben der eigentlichen Sammlung und oben bereits beschriebenen Charakterisierung der Partikel, lag der Schwerpunkt dieses Projektes in der Entwicklung einer vom Boden steuerbaren Sammeleinheit.

2. Einleitung

Der folgende Abschnitt soll einen kurzen Überblick über die Charakteristika der Stratosphäre geben. Darauf folgt eine Zusammenfassung über die Eigenschaften der dort auftretenden Aerosolpartikel, sowie deren Transportwege in die Stratosphäre. Zuletzt werden Messmethoden erläutert, die die Charakterisierung und Quantifizierung stratosphärischer Partikel ermöglichen.

2.1. Die Stratosphäre

Das Wort Stratosphäre setzt sich aus dem lateinischen „stratum“ (Schicht) und dem griechischen „spaira“ (Kugel) zusammen. Im 20. Jahrhundert wurde ihre Existenz durch den französischen Meteorologen Léon Philippe Teisserenc de Bort nachgewiesen. Bis zu diesem Zeitpunkt war man davon ausgegangen, dass die Temperatur mit der Höhe kontinuierlich bis zum absoluten Nullpunkt abnimmt. Teisserenc de Bort stattete einen Ballon mit einer Temperatur-Messvorrichtung aus und stellte fest, dass die Temperatur bei circa 11 km Höhe konstant blieb.

Die Stratosphäre folgt der Troposphäre als zweite atmosphärische Schicht und ist von dieser durch die Tropopause getrennt. Die Tropopausenhöhe wird per Definition durch die niedrigste Höhe innerhalb der nächsten 2 km definiert, in denen die Rate der Temperaturabnahme mit der Höhe 2 K km^{-1} unterschreitet (Holton et al., 1995). Außerhalb der Tropen kann die Tropopause auch als Fläche gleicher potenzieller Vortizität mit Werten von 2 PVU (Potential Vorticity Unit; $1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) definiert werden (Holton et al., 1995). Je nach geographischer Breite beginnt sie in einer Höhe von 17 km am Äquator und 8 km nahe der Pole. Während die Troposphäre durch einen negativen Temperaturgradienten charakterisiert ist, zeigt sich in der Stratosphäre ein Anstieg der Temperatur mit der Höhe. Dieser ist bedingt durch das vermehrte Auftreten von Ozon und der damit verbundenen Absorption ultravioletter Solarstrahlung. Oberhalb von circa 50 km nimmt die Temperatur aufgrund der extrem ausgedünnten Luft, und da kaum noch Ozon vorhanden ist, kontinuierlich ab. Aufgrund dieser Temperaturabnahme wird die dritte Atmosphärenschicht definiert, die Mesosphäre.

Ausgelöst durch das Ausbleiben solarer Strahlung an den Polkappen während der Winterzeit, kühlt sich die stratosphärische Luft ab und sinkt folgerichtig nach unten. Somit kommt es zur Ausbildung eines Tiefdruckgebietes in der polaren Stratosphäre. Infolge dessen entsteht ein deutlich ausgebildeter Temperatur- und Druckgradient zu den mittleren Breiten, der in Form eines polwärts gerichteten Windes ausgeglichen wird. Daraus resultiert ein um den Pol rotierender Wirbel, der als Polarer Vortex bezeichnet wird (Naujokat et al., 1999). Dieser ist

nach außen gut abgegrenzt, wie Studien von Spurenstoffen innerhalb und außerhalb des Vortex ergeben haben (Proffitt et al., 1989). Während des polaren Winters sinken die Temperaturen innerhalb dieses Wirbels so stark, dass es unterhalb von -78°C zur Bildung Polarer Stratosphärischer Wolken (PSCs) kommen kann. Über die Prozesse, die auf der Oberfläche von PSCs ablaufen können und deren Auswirkungen wird in Kapitel 2.2.4 näher eingegangen.

2.2. Stratosphärische Partikel

Als Aerosolpartikel werden eine Vielzahl fester oder flüssiger Schwebeteilchen, die in einer gasförmigen Matrix dispergiert sind, bezeichnet. Die folgende Definition volatiler und refraktärer Aerosolpartikel richtet sich nach Beobachtungen, die das Verhalten der Partikel unter dem Elektronenstrahl im SEM betrifft. Bedingt durch die auf einem atmosphärischen Partikel eintreffende Energie (mehrere Kiloelektronenvolt; keV), verdampft ein Teil dieser Partikel innerhalb weniger Sekunden. Diese Partikel werden im Folgenden als „volatil“ bezeichnet. Im Gegensatz dazu zeigen „refraktäre“ Partikel keine oder nur eine geringfügige Veränderung unter Elektronenbeschuss.

Das Auftreten volatiler Aerosolpartikel in der Stratosphäre wurde erstmals von Junge et al. (1961) und Junge und Manson (1961) beschrieben. Sowohl die Partikelanzahl- als auch die Volumenverteilung des Hintergrundaerosols sind bimodal mit Peaks bei <0.1 und $0.3\text{--}0.4\text{ }\mu\text{m}$. Im kleinen Modus liegt die Anzahlkonzentration konstant bei $5\text{--}10\text{ cm}^{-3}$ (für Partikel $\geq 0.01\text{ }\mu\text{m}$) bis in eine Höhe von $30\text{--}35\text{ km}$. Im großen Modus nimmt sie von 0.1 cm^{-3} bei $19\text{--}20\text{ km}$ auf 0.01 cm^{-3} in einer Höhe von 25 km ab und ist bei 35 km nicht mehr detektierbar. In vulkanisch aktiven Zeiten kann die Partikelanzahl im großen Modus bis auf 1 cm^{-3} in der unteren Stratosphäre ansteigen (SPARC, 2006). Generell bilden die Partikel eine gleichförmige Schicht, die nach ihrem Entdecker als „Junge-layer“ bezeichnet wird und eine Mächtigkeit von $3\text{--}9\text{ km}$ erreicht.

2.2.1. Volatile Partikel

Volatile stratosphärische Partikel besteht nach aktuellem Kenntnisstand hauptsächlich aus Mischungströpfchen von H_2SO_4 und H_2O (z.B. SPARC, 2006). Dabei hängt die Konzentration der Aerosolpartikel vom H_2O -Partialdruck und der Temperatur ab. Nach der Annahme von Junge (1963), dass es sich bei der Chemie der Partikel um Ammoniumsulfat handelt, wurde in weiteren ballon- und flugzeuggetragenen Messungen gezeigt, dass es sich um Mischungströpfchen aus H_2SO_4 und H_2O handelt (Lazrus et al., 1971; Lazrus und Gandrud, 1974, Gandrud et al., 1989). Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und Analysen mittels EDX (Energy Dispersive X-ray detection) bestätigen das dominante Auftreten von

Schwefelsäure in der untersten Stratosphäre (Yamato und Ono, 1989; Sheridan et al., 1994). Hingegen zeigen weitere Messungen, dass die beschriebenen Partikel hauptsächlich aus Schwefelsäure bestehen und einen variablen Anteil Ammoniumsulfat besitzen (Friend und Sherwood, 1961; Mossop 1965; Bigg et al., 1975).

2.2.2. Refraktäre Partikel

Bereits Junge (1963) beschreibt neben dem Schwefelaerosol das Auftreten weiterer chemischer Elemente, die in den Partikeln der Größenordnung von 0.02- 3 μm vorkommen. Darunter zählen insbesondere Si, Fe und Al sowie Spuren von Cl, K und Ca. Zum Teil treten geringere Konzentrationen weiterer metallischer Elemente auf. Mossop (1963; 1965) berichtet daraufhin von mineralreichen Partikeln vulkanischen Ursprungs.

Generell ist es üblich, gesammelte Aerosolpartikel je nach Herkunft und/oder physischen oder chemischen Merkmalen in unterschiedliche Gruppen einzuordnen. Dabei ist die Benennung und Einordnung in eine Gruppe neben der angewendeten Sammlungs- und Analysemethoden abhängig von den Merkmalen der Partikel wie Chemie, Größe, Morphologie und/oder Nanostruktur. Da das Ergebnis unterschiedlicher Analysemethoden oftmals unterschiedliche Merkmale der Partikel betrifft, fällt es häufig schwer, auf den ersten Blick scheinbar gleiche Ergebnisse miteinander zu vergleichen.

Das refraktäre partikuläre Material kann entweder terrestrischen oder extraterrestrischen Quellen zugeschrieben werden. Dabei muss weiterhin zwischen natürlichen und anthropogenen Quellen unterschieden werden. In vulkanisch aktiven Zeiten können Asche und somit Si-reiche Partikel in die Stratosphäre gelangen (Mossop, 1964; Mackinnon et al., 1984; Mackinnon und Mogh, 1985, Testa et al., 1990). Die Chemie der eingebrachten Partikel unterscheidet sich je nach Art des Vulkanismus. Allerdings sind die meisten der Partikel, die die Stratosphäre erreichen, vergleichsweise groß (Mikrometerbereich) (Mackinnon et al., 1984), sodass die Entfernung aus der Stratosphäre via Sedimentation zügig erfolgt. Durch die in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Prozesse können weitere terrestrische Quellen partikuläres Material in die Stratosphäre eintragen. Der Beitrag unterschiedlicher Quellen zum Eintrag refraktärer Partikel hängt von der Häufigkeit und Menge der eintragenden Mechanismen ab. Diese sind nicht kontinuierlich und daher schwer quantifizierbar. Zu den terrestrischen Quellen refraktärer stratosphärischer Partikel zählen hochfliegende Flugzeuge, insbesondere in den Polargebieten, da dort die Höhe der Stratosphäre im Vergleich zu äquatorialen Gebieten wesentlich niedriger angesiedelt ist. Refraktäre Partikel, die von Flugzeugen stammen, wurden bereits von einigen Autoren beschrieben, z.B. Blake und Kato (1995), Fahey et al. (1995), Pueschel et al. (1997) und Murphy et al., (2007b). Weitere Quellen stellen Biomasse- und alle

weiteren Arten von Verbrennungsprozessen (Holzverbrennung, Kohleverbrennung, Antrieb von Diesel- und Schiffsmotoren), die durch kohlenstoffhaltige Emissionen charakterisiert sind (Strawa et al., 1999; Xu et al., 2001; Murphy et al., 2007a, Renard et al., 2008), und Raketenemissionen dar (Mackinnon et al., 1982; Zolensky, 1989; Cziczo et al., 2002; Ebert et al., 2016). Weiterhin sind Weltraumaktivitäten und Weltraumschrott nach Wiedereintreten in die Atmosphäre und partiellem Verdampfen eine wichtige Quelle für das stratosphärische Aerosol (Zolensky et al., 1989; Jackman et al., 1998, Danilin et al., 2001; Newman et al., 2001; Deshler 2008). Der Beitrag von extraterrestrischem Material zum Partikelvorkommen in der Stratosphäre wird noch immer kontrovers diskutiert. Neuere Berechnungen gehen davon aus, dass ein beträchtlicher Anteil der stratosphärischen Partikelmasse aus extraterrestrischen Quellen stammt (Carslaw und Kärcher, 2006). Das Auftreten extraterrestrischer Partikel in der Stratosphäre ist vielfach beschrieben (Bigg et al., 1970; 1971; Testa et al., 1990; Murphy et al., 1998; Cziczo et al., 2001; Renard et al., 2008; Bigg, 2012; Plane, 2012; Della Corte et al., 2013; Ebert et al., 2016, Rietmeijer et al., 2016; Schütze et al., 2017).

2.2.3. Partikelbildung und Transportwege in die Stratosphäre

Partikel können durch diverse Transportprozesse, sowohl aus terrestrischen als auch extraterrestrischen Quellen in die Stratosphäre gelangen. Das wichtigste troposphärische Vorläufergas für das stratosphärische Schwefelsäureaerosol ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) ist Carbonylsulfid (OCS) (Brühl et al., 2012; Sheng et al.; 2015). OCS entstammt hauptsächlich natürlichen Quellen (Ozeane, Böden, Vegetation) sowie der Biomasseverbrennung (Watts, 2000), die hauptsächlich durch anthropogene Prozesse bedingt ist. Weiterhin wird OCS in der Troposphäre durch Oxidation von Kohlenstoffdisulfid (CS_2) gebildet. OCS hat eine atmosphärische Lebensdauer von 2-4 Jahren, in der Stratosphäre beträgt diese 64 ± 21 Jahre (Barkley et al., 2008). OCS kann durch schnellen vertikalen Transport in tropischen Konvektionszellen und dem darüber folgenden, sehr langsamen Transport innerhalb des Tropical Transition Layers (TTL) bis zur Tropopause und darüber hinaus gelangen. Folgend werden die Partikel und Vorläufergase durch die Brewer-Dobson-Zirkulation und die saisonal variierenden Strömungen in der Stratosphäre global verteilt. Der TTL beschreibt dabei den Bereich zwischen der mittleren Wolkenobergrenze in circa 14 km Höhe und der Tropopause in 17 km (Dessler, 2002).

Eine weitere wichtige Quelle für das stratosphärische Schwefelsäureaerosol ist Schwefeldioxid (SO_2) das insbesondere durch explosiven Vulkanismus direkt in die Stratosphäre injiziert wird. Da SO_2 in der Troposphäre schnell ausgewaschen und entfernt wird, ist der Beitrag von effusivem Vulkanismus zum stratosphärischen Schwefelsäureaerosol gering. Sowohl OCS als

auch SO_2 werden zunächst durch OH oder HO_2 zu SO_3 oxidiert. Anschließend erfolgt durch Reaktion mit H_2O die Bildung von gasförmiger Schwefelsäure (Crutzen, 1976; Kourtidis et al., 1995), die wiederum homogen zu Aerosolpartikeln nukleiert. Daraufhin erfolgen Koagulation und Anwachsen der Partikel durch Mischung mit vorhandenen Partikeln und Aufnahme kondensierbarer Gase wie u.a. H_2O , H_2SO_4 und HNO_3 . Neben dem direkten Eintrag durch Vulkanismus tragen weitere Transportprozesse zum stratosphärischen Aerosol bei: hochreichender Transport durch Feuchtigkeitskonvektion, Transport über Isentropengrenzen vom TTL in die tropische Stratosphäre, gefolgt von langsamem, strahlungsbedingtem Aufreichttransport oder isentropem Transport vom TTL in die extratropische, untere Stratosphäre (Kremser et al., 2016). Die globale Verteilung der gebildeten Partikel geschieht über die Brewer-Dobson-Zirkulation (Brewer, 1949; Dobson, 1956). Oberhalb von 30 km Höhe verdampfen die H_2SO_4 - H_2O -Partikel aufgrund der mit der Höhe zunehmenden Temperatur. Die Ausbreitung des Junge layers erfolgt daher im unteren Bereich der Stratosphäre.

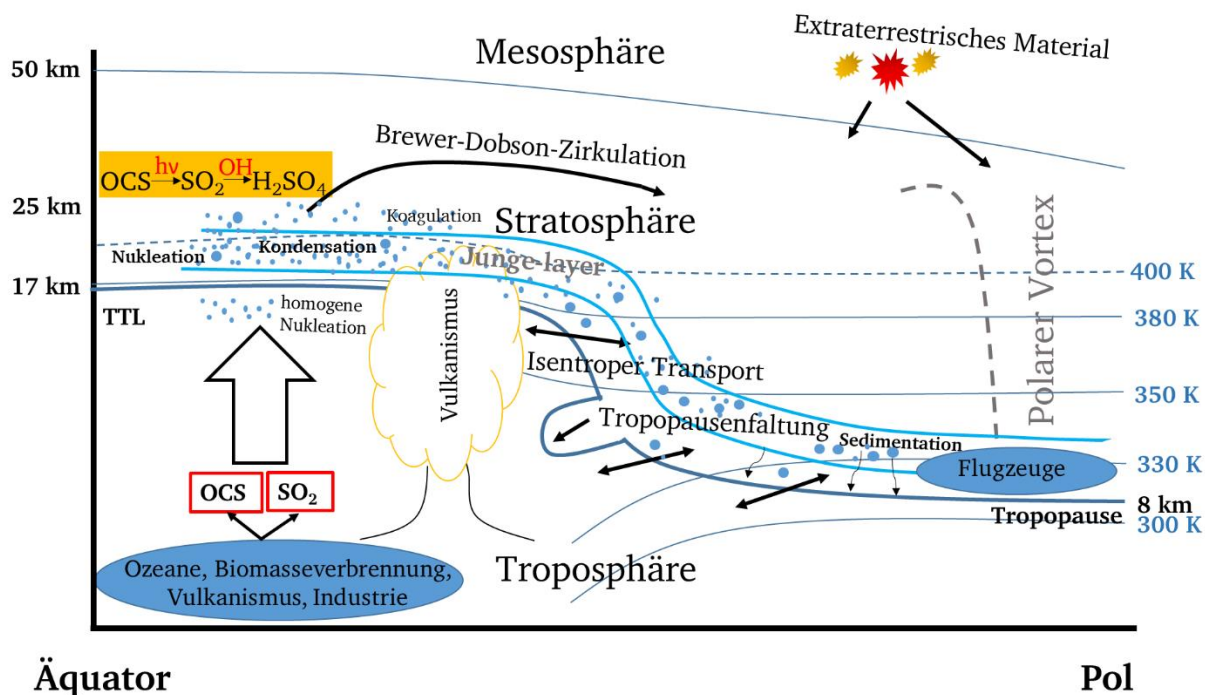


Abbildung 2.1: Partikelneubildung und Eintrag in die Stratosphäre. In Anlehnung an Holton et al. (1995), Weigel (2005) und Kremser et al. (2016). Der Verlauf der Tropopause ist schematisch mit einer dicken schwarzen Linie dargestellt. Sie erreicht bis zu 17 km Höhe bei $\theta = 380$ K am Äquator und sinkt an den Polen bis auf 8 km bei etwa 300 K ab.

Ein guter Überblick über die grundlegenden meteorologischen Prozesse zum Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre ist von Kremser et al. (2016) gegeben.

Die unterste Stratosphäre stellt die einzige stratosphärische Region dar, in der ein direkter Austausch mit troposphärischer Luft über isentropen Transport erfolgen kann. Über diese Isentropen kann Luft und in dieser dispergiertes Material von der Troposphäre in die

Stratosphäre und wieder zurück transportiert werden. Durch quasi-horizontalen Transport, diabatische Prozesse und Tropopausenfaltung, kann Aerosol aus der Stratosphäre wieder in die Troposphäre gelangen.

Die Ausbildung des polaren Vortex in der Winterhemisphäre stellt durch den abwärts gerichteten Transport innerhalb des Wirbels einen Senkmechanismus für stratosphärisches Aerosol dar.

Wie bereits erwähnt, stellt der Eintrag extraterrestrischen Materials in die Stratosphäre einen signifikanten Beitrag zum stratosphärischen Aerosol dar (Weigel et al. 2014). Plane (2012) beziffert, dass täglich zwischen 5 und 270 t extraterrestrischen Materials die Stratosphäre erreichen. Man geht davon aus, dass diese Quelle den größten Eintrag für refraktäre stratosphärische Partikel darstellt (Murphy et al., 1998; 2007a). Neben den natürlich vorkommenden interplanetaren Staubpartikeln (Interplanetary Dust Particles, IDPs) und beim Eintritt in die Erdatmosphäre unvollständig verdampfenden meteoritischen Materials, kann es sich dabei auch um anthropogene Quellen handeln. Bedingt durch mannigfaltige Weltraumaktivitäten seit dem Start des ersten künstlichen Satelliten Sputnik I im Jahr 1957, umkreisen inzwischen rund 7000 t künstlicher Objekte die Erdatmosphäre (De Luca et al., 2013). Dabei tritt in unregelmäßigen Zeiträumen anthropogenes Material in die Erdatmosphäre ein. Dies beinhaltet Material von Raketenstarts, Kollisionen im Weltraum, Feststoffraketen, Weltraumoperationen, Fragmentierung infolge von Explosionen, Alterung von Satelliten und Undichtigkeiten in thermischen Kontrollsystemen (Mehrholz et al., 2002). Durch unvollständiges Verglühen dieses Weltraumschrotts ist es somit möglich, dass anthropogenes Material zurück in die Atmosphäre gelangt. Das dadurch entstehende, partikuläre Material wird in Abschnitt 2.2.2 und dessen Auswirkungen in 2.2.4 beschrieben.

2.2.4. Auswirkungen des stratosphärischen Aerosols

Das stratosphärische Aerosol beeinflusst die Strahlungsbilanz der Atmosphäre sowohl durch Reflektion kurzwelliger solarer Strahlung zurück ins All als auch Absorption langwelliger Strahlung von der Erdoberfläche und Strahlung aus dem Nah-Infrarotbereich der Sonne.

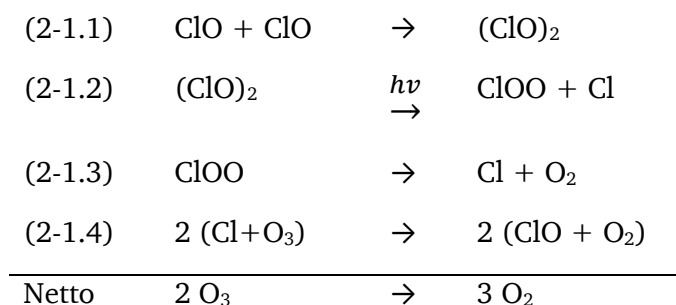
Erste Beobachtungen zum Einfluss vulkanischer Eruptionen auf das Erdklima wurden bereits 1883 nach dem Ausbruch des Krakatau beschrieben (Simkin und Fiske, 1983).

Nach dem Ausbruch des Pinatubo im Jahr 1991 wurde die kühlende Auswirkung des Aerosols auf die Erdoberfläche durch vulkanische Ereignisse demonstriert (Robock und Mao, 1995). Änderungen in der Größe und Zusammensetzung des stratosphärischen Aerosols in der Größenordnung von 0.1-0.5 μm auf das bis zu 2 - 4 fache nach großen Vulkaneruptionen

(Deshler, 2008), nach vulkanischen Eruptionen mit einem vulkanischen Explosivitätsindex ≥ 4 (Volcanic Explosivity Index, VEI) (Newhall and Self, 1982), haben einen vorübergehenden Einfluss auf die stratosphärische Strahlungsbilanz (McCormick et al., 1995). So kommt es durch Absorption zur Erwärmung der mittleren Stratosphäre (Labitzke und McCormick, 1992). Zusätzlich kann Rückstreuung kurzwelliger solarer Strahlung durch vulkanisch eingetragenes Sulfataerosol zu Änderungen der Oberflächentemperatur führen (Vernier et al., 2011). Basierend auf den Beobachtungen eines kühlenden Effektes von Schwefelaerosol in der Stratosphäre, schlug Crutzen (2006) ein künstliches Einbringen von SO_2 in die Stratosphäre (Geo-Engineering) vor, um so der globalen Erderwärmung entgegenzuwirken.

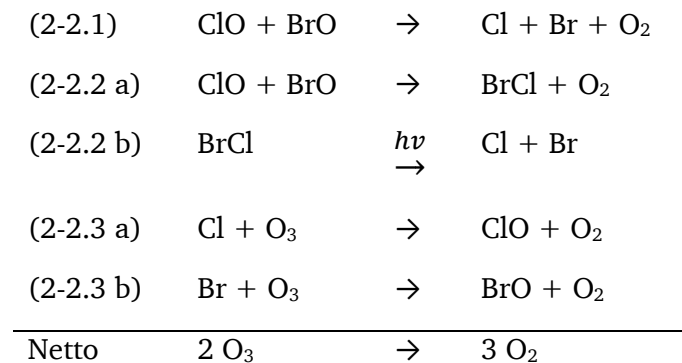
Ein weiterer wichtiger Aspekt des stratosphärischen Aerosols liegt im Abbau des polaren Ozons (Peter, 1997; Solomon, 1999) durch die Entstehung von PSCs. Bei Temperaturen unterhalb von 195 K bilden sich PSCs vom Typ 1. Diese bestehen entweder aus Salpetersäure di- oder trihydraten (nitric acid dihydrate, NAD oder nitric acid trihydrate, NAT) oder unterkühlten ternären Mischungströpfchen (supercooled ternary solutions, STS) aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser. Unterhalb von 188 K entstehen PSCs vom Typ 2. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Wassereis. Die exakte Temperatur, bei der PSCs nukleieren hängt vom vorherrschenden Gasdruck von HNO_3 und H_2O sowie den zugehörigen Sättigungsdampfdrücken ab. Auf der Oberfläche der entstandenen PSCs finden verschiedene heterogene chemische Reaktionen statt (Solomon et al., 2016), die zum Anstieg der Konzentration von reaktiven Chlorgasen in der Stratosphäre führen. Dazu werden zwei beispielhafte katalytische Zyklen in Gleichung 2-1 und 2-2 gezeigt. Im Ablauf der heterogenen chemischen Prozesse werden Chlornitrat (ClONO_2) und Chlorwasserstoff (HCl) in das reaktive Chlormonoxid (ClO) umgewandelt. Bei Anwesenheit von Sonnenlicht im polaren Frühjahr wird durch verschiedene katalytische Reaktionen nahezu das gesamte verfügbare Chlor aktiviert (siehe hierzu beispielhaft Gleichung 2-1).

Gleichung 2-1: Katalytischer Zyklus der Chloraktivierung und des damit einhergehenden Ozonabbaus in der polaren Stratosphäre.



Im Zuge des ClO -Anstiegs kann zusätzlich ein katalytischer Zyklus von ClO und BrO aktiviert werden (Gleichung 2-2).

Gleichung 2-2: Katalytischer Zyklus von ClO und BrO und des damit einhergehenden Ozonabbaus in der polaren Stratosphäre.



Somit kann ein Chloratom mehrere zehntausend O_3 -Moleküle zerstören, bevor es durch Reaktion mit anderen Gasen aus dem katalytischen Kreislauf entfernt wird (Fahey und Hegglin, 2011). Aufgrund der Landmassenverteilung in der südlichen Hemisphäre, ist der polare Vortex dort immer wesentlich stärker ausgeprägt als in der nördlichen Hemisphäre. Dadurch kommt es zu deutlich niedrigeren Temperaturen und einer höheren Bildungsrate von PSCs. Diese wiederum sorgt für eine höhere Aktivierungsrate passiver Chlorspezies was wiederum zu einem stärkeren Abbau des antarktischen Ozons führt.

Refraktäre Aerosolpartikel dienen in der Stratosphäre als Kondensationskerne für vorhandene gesättigte Gase ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$) und können somit zum vermehrten Auftreten von PSCs führen. Dabei kann auf der Oberfläche der sekundär gebildeten Partikel passive Chlorspezies aktiviert werden (Saunders et al., 2010, 2012; Bigg, 2012; Frankland et al., 2015). Schnelles Wachstum der PSC-Partikel führt zu einer zügigen Entfernung aus der Stratosphäre durch Sedimentation. Dadurch bedingt erfährt die Stratosphäre Dehydratation und Denitrifikation (Fahey et al., 2001). Es wird angenommen, dass mesosphärische Partikel (MSP; Mesospheric Smoke Particles) oder vulkanisches Material in Form von Kondensationskernen eine wichtige Rolle in der Erhaltung des Junge layers spielen (Bigg, 2012; Frankland et al., 2015). Es wurde bereits gezeigt, dass refraktäre Partikel sich partiell in sauren Lösungen lösen (Murphy et al., 2013) und dadurch den Gefrierpunkt von binären ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$) oder ternären ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) Lösungströpfchen ändern. Dies wiederum hat einen Einfluss auf die Bildungsrate von PSCs (Chang et al., 1999; Wise et al., 2003).

2.2.5. Messmethoden zur Charakterisierung und Quantifizierung stratosphärischen Aerosols

Es bestehen verschiedene Methoden, um die Anzahl, Größe, räumliche Verteilung und Chemie stratosphärischer Partikel festzustellen. Für die ersten drei Kenngrößen werden

größenausgelöste Streulichtmessmethoden und Nukleationszähler zur In-situ Messung auf Ballonen, an Board von Forschungsflugzeugen oder Satelliten eingesetzt.

Nach Kremser et al. (2016) kann die Bulk-Größenverteilung und Anzahl stratosphärischer Aerosole mittels diverser Methoden bestimmt werden. Dabei kommen optische Partikelzähler (Optical Particle Counter, OPC; z.B. WOPC, Wyoming's balloon-borne OPTical Counter; Hofmann et al., 1975; Deshler et al., 2003), Spektrometer (z.B. University of Denver's airborne Focused Cavity Aerosols Spectrometer (FCAS) (Jonsson et al., 1995), oder Nucleation-Mode Aerosol Size Spectrometer (NMASS); Brock et al., 2000), oder aber auch Kondensationskernzähler (Condensation Nuclei Counter; CNC; Borrmann et al., 2010; Weigel et al., 2009) an Bord von Ballonen oder Flugzeugen zum Einsatz.

Die Streuung von Laserstrahlung an Molekülen und Partikeln macht sich LiDAR (**L**ight **D**etection and **R**anging) zu Nutze. Die Instrumente können sowohl am Boden oder an Bord von Flugzeugen und Satelliten eingesetzt werden. Dadurch lassen sich bei Emission von Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen Informationen über die Anzahl und Größe der Partikel in der Stratosphäre gewinnen. So wurde bspw. die Massenfraktion von Wasser und Schwefelsäure in der Stratosphäre durch LiDAR an Bord von Satelliten und Flugzeugen ermittelt (Steele et al., 2003; Doeringer et al., 2012).

Detaillierte Informationen über die Chemie und die Größe von Einzelpartikeln werden in situ durch Massenspektrometrie (MS) erlangt (Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry; PALMS; Murphy und Thomson, 1995). Der erste Einsatz eines MS in der Stratosphäre wird von Murphy et al. (1998) beschrieben, denen weitere Messungen folgten (Murphy et al., 2007a; 2013; Cziczo et al., 2001, 2002; Froyd et al., 2009). Zusätzlich zur Chemie können detaillierte Informationen über die Größe, Morphologie, den Mischungszustand und die Nanostruktur von Aerosolpartikeln durch Impaktorsammlungen, gefolgt von Laboranalysen durch Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM);, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gekoppelt mit EDX (z.B. Junge und Manson, 1961; Mossop, 1963; aktuell Ebert et al., 2016; Rietmeijer et al., 2016) erlangt werden. Diese detaillierte Qualifizierung der genannten Parameter von refraktären stratosphärischen Partikeln, ermöglicht eine detaillierte Quellenzuordnung. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Techniken ist ein Rückschluss auf die Größenverteilung des Gesamtaerosols allerdings mit sehr großen Unsicherheiten verbunden.

3. Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE) III Ozone Loss and Validation Experiment (SOLVE)

Im Zeitraum von Januar bis März 2000 wurden stratosphärische Partikelproben mit Hilfe des Multi-Sample Aerosol Collection System (MACS), einem niedrig-Druck-Impaktor, an Bord des Forschungsflugzeuges NASA ER-2 gesammelt. Die Sammlung fand im Rahmen des Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE) III Ozone Loss Validation Experiment (SOLVE), mit Basis in Kiruna, Schweden statt. Als übergreifendes Ziel der Kampagne wurden die Identifizierung der Prozesse die zum Ozonabbau innerhalb des arktischen Vortex führen, sowie Auswirkungen der Ozonkonzentration auf mittlere Breiten der nördlichen Hemisphäre (Newman et al., 2002) definiert. Wissenschaftliche Sammelvorrichtungen wurden auf Ballonen und Forschungsflugzeugen angebracht. Auf Satelliten- und Bodenstationen wurden Instrumente für Fernerkundungsvorhaben installiert. Eine Detaillierte Beschreibung der Sammelaktivitäten ist bei Newman et al., 2002 und dort gegebenen Referenzen zu finden.

3.1. Probensammlung und meteorologische Bedingungen

Die stratosphärischen Partikel wurden auf TEM-Cu-Trägernetzchen, die mit einem Formvarfilm beschichtet sind, abgeschieden. Mit Hilfe des MACS (Kojima et al., 2004) können bis zu 23 Proben gesammelt werden, wobei die erste Probe immer als Blindprobe dient, d.h. sie wird während des Fluges nicht belegt. Der MACS wurde so konstruiert, dass alle Partikel mit einem Durchmesser zwischen 20 und 1000 nm gesammelt und in den Impaktor transmittiert werden. Gleichzeitig wurden in situ Messungen der Aerosolhäufigkeit mit einem Kondensationspartikelzähler (engl. Condensation Particle Counter, CPC) (Wilson et al., 1983) erhalten. Informationen über die einzelnen Daten der Flüge, die Flugcharakteristika (innerhalb oder außerhalb des PV), die potenzielle Vortizität, Sammelhöhe, Druck, potenzielle Temperatur, das Aerosolmischungsverhältnis (Partikel pro mg Luft), die N₂O-Konzentration und das Alter der Luftmasse für die analysierten Proben sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Insgesamt wurden 122 Proben an 15 Sammeltagen gesammelt. Diese wurden zunächst alle auf das Vorhandensein eines charakteristischen Abscheideflecks untersucht. Basierend auf den während der Sammlung herrschenden meteorologischen Bedingungen sowie der Eignung der Proben für SEM/TEM wurden 11 Partikelproben von 9 Flügen näher charakterisiert.

Die meteorologischen Bedingungen des frühen nord-hemisphärischen Polaren Vortex des Winters 1999/2000 sind detailliert bei Manney und Sabitus, 2000 beschrieben. Dieser Vortex zeichnet sich durch wesentlich niedrigere Durchschnittstemperaturen im Vergleich zu allen bis dato untersuchten arktischen Wintern aus. Der Vortex war Mitte Dezember diskontinuierlich

Tabelle 3.1: Meteorologische Bedingungen bei der Probensammlung.

| Datum (jjjj/mm/tt/nr) | Probe Im Vortex/ Außerhalb Vortex | Charakteristika des Fluges* | PV bei θ [PVU] | Höhe [km] Druck [hPa] Potenzielle Temperatur [K] [#] | N ₂ O [ppbv] alter der Luftmasse [Jahre] |
|--------------------------|--|--------------------------------|--------------------------|---|---|
| 2000-01-20_07 | A Im Vortex | PSC survey [§] | 29.6 | 19.7/ 57/ 433 | 165 4.3 |
| 2000-01-20_11 | B Im Vortex | PSC survey [§] | 27.7 | 19.4/ 60/ 431 | 171 4.2 |
| 2000-01-23_18 | C Im Vortex | vortex, sunrise | 30.4 | 19.8/ 56/ 438 | 153 4.5 |
| 2000-01-27_15 | D Außerhalb Vortex | edge survey | 30.3 | 19.9/ 56/ 448 | 227 3.6 |
| 2000-01-31_18 | E Im Vortex | vortex survey | 18.2 | 19.7/ 59/ 437 | 171 4.2 |
| 2000-02-02_19 | F Im Vortex | vortex survey | 26.5 | 18.6/ 68/ 425 | 167 4.3 |
| 2000-02-03_15 | G Im Vortex | multiple level | 32.0 | 17.4/ 83/ 400 | 209 3.7 |
| 2000-02-26_12 | H Im Vortex | vortex survey | 24.7 | 19.1/ 62/ 430 | 143 4.6 |
| 2000-02-26_14 | I Im Vortex | vortex survey | 31.3 | 17.3/ 64/ 431 | 137 4.7 |
| 2000-03-05_19 | J Im Vortex | vortex survey | 26.6 | 19.2/ 64/ 424 | 150 4.5 |
| 2000-03-11_19 | K Im Vortex | vortex edge | 26.2 | 18.7/ 66/ 430 | 136 4.7 |

*nach Newman et al. (2002), [#]während der Sammlung, [§] keine Partikel aus PSCs analysiert;
PV= Potential Vorticity, PVU= Potential Vorticity Unit [$10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$]

ausgebildet, mit einer großen Ausdehnung in der oberen Stratosphäre und geringen Ausdehnung in der unteren Stratosphäre. Dies änderte sich bis Mitte Januar, als sich der polare Vortex kontinuierlich ausbildete. Dieses Stadium hielt bis Mitte März an (Greenblatt et al., 2002). Jost et al. (2002) beschreiben einzelne Mischungsereignisse, die während dieser Zeit in Höhenbereichen mit einer potenziellen Temperatur (PT) von 350-500 K auftraten. Diese

Ereignisse sind vermutlich auf eine Vermischung von Luft aus dem inneren des Vortex mit Luftmassen außerhalb des Vortex zurückzuführen.

Die Partikelproben wurden nach der Sammlung in einzelne Plastikboxen verpackt und bis zur Analyse im Jahr 2014 in einem Exsikkator gelagert. Eine Kontamination der Proben (z.B. durch entweichende Gase aus den Plastikboxen) kann ausgeschlossen werden, da Blindproben untersucht wurden, und diese keine Hinweise auf eine solche Kontamination liefern. Weiterhin kann eine Veränderung der Partikelmorphologie und Nanostruktur während der Zeitdauer der Lagerung ausgeschlossen werden, da die gefundenen Partikel entweder amorph sind oder nur geringe Ordnung zeigen. Dieser Rückschluss basiert auf der Tatsache, dass Graphitisierung von kohlenstoffreichem Material ein irreversibler Prozess ist (Diessel et al. 1978; Itaya, 1981; Pesquera und Velasco, 1988). Trotz allem ist es möglich, dass sich andere Parameter (z.B. chemische Zusammensetzung, Mischungszustand) in unterschiedlicher Weise durch die Alterung verändern.

3.2. Elektronenmikroskopie

Zuerst wurden alle 122 Proben auf das Vorhandensein eines charakteristischen Abscheidefleckes geprüft. Daraufhin wurde kontrolliert, ob die Abscheideflecke eine hinreichende Belegungsdichte aufweisen (Vermeidung von zu viel oder zu wenig Probenmaterial auf dem TEM-Netz).

Mit Hilfe eines Philips CM 20 (FEI, Eindhoven, Niederlande) TEM wurden die Größe, Morphologie, der Mischungszustand, die Nanostruktur sowie die chemische Zusammensetzung von mindestens 60 Partikeln pro Probe der ausgewählten 11 Proben untersucht. Das Gerät wurde mit 200 kV Beschleunigungsspannung betrieben. Die chemische Zusammensetzung der Partikel (alle Elemente mit Ordnungszahl $Z \geq 5$) wurde für 20 s mit einem Silizium-drift Röntgendetektor (Oxford Instruments, Oxfordshire, Vereinigtes Königreich) ermittelt. Elementverteilungsbilder wurden mittel Hilfe eines JEOL JEM 2100 F (JEOL, Tokyo, Japan) erhalten. Das Gerät wurde im Raster-Transmissionselektronenmikroskopischen (RTEM) Modus bei 200 keV Beschleunigungsspannung betrieben und war mit dem bereits beschriebenen EDX-Detektor ausgestattet.

Weitere 30 Partikel pro Probe wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie SEM untersucht, um Elemente mit sehr geringen Konzentrationen nachzuweisen. Die Messungen wurden mit einem Quanta 200 FEG (FEI, Eindhoven, Niederlande) durchgeführt. Zur Messung der chemischen Zusammensetzung kam ein energiedispersiver Detektor (EDAX, Tilburg, Niederlande) bei 15 keV Beschleunigungsspannung zum Einsatz. Um eine bessere Signalausbeute zu erreichen, wurden die einzelnen Spektren für eine Zeitdauer von jeweils 15

min aufgenommen. Dies war bei TEM-Messungen aufgrund der wesentlich höheren Energie des Elektronenstrahls nicht möglich (15 keV im SEM versus 200 keV im TEM), da durch die wesentlich höhere Energie Partikel verdampft und damit für weitere Analysen zerstört worden wären.

Elementkonzentrationen wurden durch die Zählrate des Röntgenstrahls durch eine standardlose ZAF-Korrektur erhalten.

Die Nachweisgrenzen (NWG) wurden unter Annahme einer Poissonverteilung wie folgt abgeschätzt: für jedes Element wurde ein Referenzröntgenspektrum ausgewählt, in dem das entsprechende Element in geringer Konzentration (aber noch deutlich über der NWG) vorliegt. Aus diesem Spektrum wurden die Zahl der Nettoimpulse (Peak minus Untergrund) und die Zahl der Untergrundimpulse für das Röntgensignal des jeweiligen Elements bestimmt. Die Streuung des Untergrunds ist gleich der Wurzel aus der Zahl der Impulse des Untergrunds (Poissonverteilung). Ein Signal wird als nachweisbar angenommen, wenn es größer als das Untergrundsignal plus der dreifachen Streuung des Untergrundsignals ist. Damit entspricht das Nettosignal der NWG der dreifachen Streuung des Untergrundsignals. Um dieses Nettosignal in eine Elementkonzentration umrechnen zu können, wurde weiterhin angenommen, dass innerhalb eines kleinen Konzentrationsbereichs das Nettosignal direkt proportional der Konzentration eines Elements ist. Mit dieser Annahme und der aus dem Referenzspektrum für das jeweilige Element erhaltenen Konzentration (ZAF-Korrektur) kann die NWG in Konzentrationseinheiten (Atom%) ausgedrückt werden. In Tabelle 3.2 sind die so erhaltenen NWG relativ zur Konzentration von Kohlenstoff des Referenzspektrums dargestellt. Eine beispielhafte Rechnung für die Nachweisgrenze von Sauerstoff ist in Anhang A zu finden.

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, wurden bei jedem Flug Blindproben erhalten. Mithilfe dieser Proben können potenzielle Kontaminationen, die vor, während oder nach der Sammlung auftreten können, identifiziert werden. Alle Blindproben wurden während des Fluges im MACS transportiert, aber nicht der stratosphärischen Luft exponiert. Nur einige wenige Partikel wurden auf den Blindproben gefunden. Im Detail handelt es sich bei diesen um einige Ti- und Zn-Oxidpartikel sowie Kohlenstoffpartikel, die bereits von Harris et al., 2001 als Kontamination auf TEM-Netzen beschrieben wurden. Diese Partikel unterscheiden sich von den in dieser Studie im Abscheidefleck beschriebenen sowohl in der Größe, Morphologie, Chemie als auch im Auftreten von Elementen bei niedriger Konzentration.

Um zu verifizieren, dass es sich bei Elementen, die während Langzeitmessungen mit geringer Häufigkeit auftreten (Fe, Cr, Ni) nicht um Artefakte des Substrates handelt, wurden an fünf

Tabelle 3.2: Nachweisgrenze für Langzeitmessung der einzelnen Partikel.

| Element | Nachweisgrenze [at%] | Nachweisgrenze Element (at%) |
|------------------------------|-------------------------|--|
| | | Konzentration Kohlenstoff (at%) [-] |
| Siehe Abbildung 3.7 und 3.10 | | |
| O | 0.29 | 0.0034 |
| Si | 0.09 | 0.0010 |
| S | 0.07 | 0.0008 |
| Cr | 0.07 | 0.0008 |
| Fe | 0.07 | 0.0009 |
| Ni | 0.09 | 0.0011 |

Punkten, die weit entfernt vom Abscheidefleck der Proben liegen, Messungen unter denselben Konditionen wie bei der Messung der Probenpartikel selbst durchgeführt. Keines der erwähnten Elemente wurde auf dem Substrat gefunden.

Streustrahlung innerhalb des SEM kann möglicherweise die Messung von Elementen in geringer Konzentration beeinflussen. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde ein Probensubstrat unter drei verschiedenen, variablen Drücken in der Probenkammer gemessen (5×10^{-3} , 200 und 500 Pa). Wird der Druck innerhalb der Probenkammer erhöht, tritt signifikante Streuung der Strahlelektronen auf. Das Ausmaß der Streuung wird von Stokes (2008) beschrieben. Dabei werden bei einem Druck von 200 Pa 40-80% der Elektronen des Primärstrahls aus ihrer Richtung abgelenkt, bei 500 Pa betrifft dies 80-98% der Elektronen. Bei Messung der Probe bei erhöhten Drücken in der Probenkammer wurden allerdings keine erhöhten Konzentrationen der Elemente Fe, Cr und Ni detektiert, die Zählraten dieser Elemente sanken sogar. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass das Auftreten der Elemente mit niedrigen Häufigkeiten real ist und nicht durch Streustrahlung erhöht wurde.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der refraktären Partikel, wurde EDX sowohl in TEM als auch in SEM-Messungen angewandt. In dieser Studie wurden zunächst TEM-Messungen durchgeführt, da mit dieser Methode eine bessere Auflösung der Partikel in Submikrometer-Größenordnungen erreicht werden kann. Weiterhin ermöglicht diese Methode Hochauflösungsinformationen über die Nanostruktur zu erhalten. Wie bereits auf weiter oben

beschrieben, wurden einige Partikel zusätzlich mit EDX im SEM analysiert. Die Messungen ergaben kleine, aber systematische Unterschiede zwischen beiden Methoden für die Elementverhältnisse von O, Si, S, Mg, Fe und Al relativ zu C (Abbildung 3.1). Die Elementverhältnisse für alle Elemente, die mittels TEM-EDX gemessen wurden, zeigen geringfügig höhere Werte relativ zu C auf, als SEM-EDX. Dieser Unterschied könnte auf die unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen und die verschiedenen Detektoren (Dicke des Detektorfensters) der beiden Instrumente zurückzuführen sein. Weiterhin ist es möglich, dass ein C-Film auf dem Detektorfenster des SEM zu einer systematischen Überschätzung des C-Anteils im Vergleich zur TEM-Messung geführt hat.

Da die Unterschiede der Messungen beider Methoden klein sind, können die Ergebnisse als unabhängig von der Methode angesehen werden. Im folgenden Abschnitt werden daher SEM-EDX Daten aufgrund der wesentlich längeren Messzeit (15 min) im Vergleich zu TEM-EDX Daten (20 s) genutzt, da die Ergebnisse eine größere Genauigkeit und wesentlich kleinere Nachweisgrenzen vorweisen. Insbesondere letztere sind wichtig, um die Quellen der Partikel charakterisieren zu können (anthropogen, terrestrisch oder extraterrestrisch). Weiterhin konnten bei den Proben G und K aufgrund der Lage des Abscheideflecks auf dem TEM-Netz keine Messungen der chemischen Zusammensetzung mittels TEM durchgeführt werden (zu große Nähe zum Cu-Grid, was zu einer zu hohen Cu-Zählrate geführt hätte).

Typischerweise wurde in das Screening, die Auswahl und die Analyse einer einzelnen Probe circa eine Arbeitswoche Zeit investiert. Aus diesem Grund war es nicht möglich, mehr als die in Tabelle 3.1 beschriebenen Proben zu analysieren.

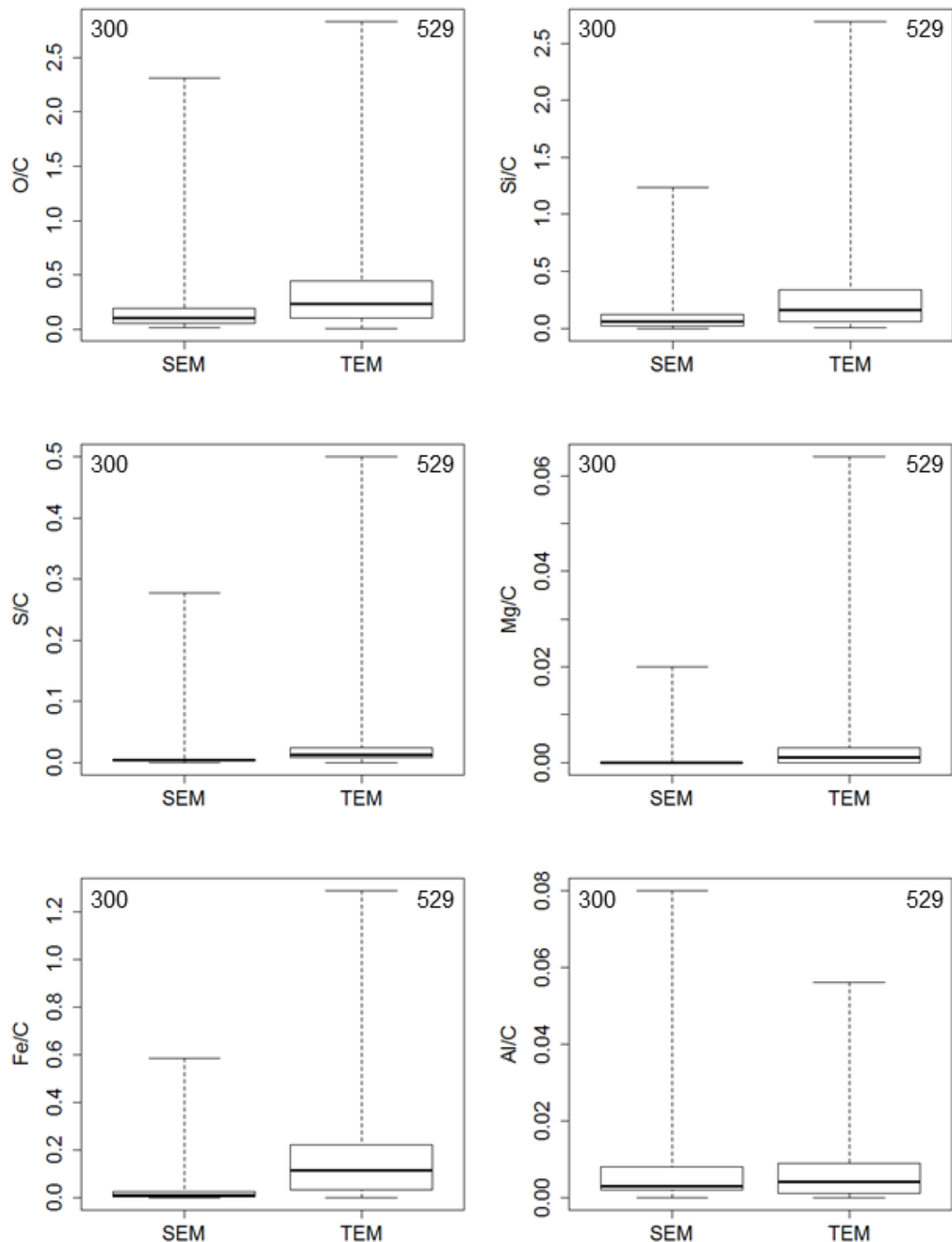


Abbildung 3.1: Boxplots der Elementverhältnisse (Intensitätsverhältnisse), ermittelt mit EDX im SEM und TEM. Die jeweilige Zahl in der linken bzw. rechten oberen Ecke beschreibt die Anzahl der Partikel, die für die SEM/TEM-Messungen in den Plot eingegangen sind. Das obere und untere Quartil werden als Box, der Median als dicker Strich innerhalb der Box und die minimalen und maximalen Werte als Whiskers dargestellt.

3.3. Nano Sekundärionen Massenspektrometrie (Nano SIMS)

Um Informationen über die Isotopie kohlenstoffreicher Partikel zu erhalten, wurden diese mit einer Cameca NanoSIMS 50 Ionensonde am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz untersucht. Das Instrument ermöglicht etwaige Einschlüsse von Nanopartikeln in größeren Körnern nachzuweisen. Für die Messungen wurde die TEM-Probe mit Leitsilber am Probenhalter befestigt und nach zweistündiger Trocknung in die Probenkammer eingeschleust. Die genaue Lage des zu untersuchenden Partikels wurde vorher mittels SEM genau dokumentiert. Dies war notwendig, da die kohlenstoffreichen Partikel auf der Formvarfolie des TEM-Netzes keinen ausreichenden Ionenkontrast bieten, um sie anhand ihrer Morphologie und Größe zweifelsfrei identifizieren zu können. Nach Auffinden der Position des dokumentierten Partikels auf dem TEM-Netz wurde zuerst eine dünne Schicht Kohlenstoff, die sich auf den Partikeln abgelagert hatte, durch den Ionenstrahl weggesputtert. Leider riss bei insgesamt drei Messversuchen schon bei diesem Vorgehen jedes Mal das TEM-Netz. Daher war es weder möglich Informationen über die Isotopie, noch genauere Informationen über das Vorliegen von Fe, Ni und Cr in C-reichen Partikel zu erhalten um eine genauere Quellencharakterisierung zu ermöglichen.

3.4. Statistische Analyse

Boxplots und zensierte Boxplots wurden mit dem R Software Paket (Version 3.3.0; R Core Team, 2016) und der zusätzlichen Software NADA (Version 1.5; Lee, 2013) angefertigt. Die Beschreibung der Boxplots beruht auf Hartung (1991). Zensierte Boxplots beinhalten Daten mit Werten unterhalb der Nachweisgrenze und zeigen das obere und untere Quartil als Box und die minimalen und maximalen Werte als Whiskers.

Nachweisgrenzen wurden mithilfe der Zählratenstatistik ermittelt (Hintergrundzählrate plus dreimal Standardabweichung der Hintergrundzählrate).

Unterschiede im Elementverhältnis der Proben innerhalb und außerhalb des polaren Vortex wurden mit dem generalisierten Wilcoxon-Test (Helsel, 2012) unter Anwendung eines Signifikanzniveaus von 5 % getestet.

3.5. Ergebnisse

Partikelvorkommen und chemische Zusammensetzung

Zwei verschiedene Partikeltypen wurden in den Proben der SOLVE-Studie gefunden. Partikel, die sich unter dem Elektronenstrahl volatil verhalten, sind als Tropfen impaktiert und dominieren die Proben bezüglich des Partikelvolumens (Abbildung 3.2). Die Partikel bestehen aus den Elementen S und O. Oftmals kann ein N-Peak in den individuellen Spektren beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass die Partikel aus Ammoniumsulfat oder Ammoniumhydrogensulfat bestehen. Eine exakte Bestimmung um welche dieser beiden Verbindungen es sich handelt ist nicht möglich, da Gehalte von Elementen mit $Z < 5$ und damit auch Wasserstoff (H) mit den angewandten Methoden nicht ermittelt werden können. Das Auftreten von Sulfatpartikeln in der Stratosphäre wurde bereits von einigen Autoren beschrieben (e.g. Sheridan et al., 1989, 1994; Arnold et al., 1998; Murphy et al., 2007a; Kremser et al., 2016). Auf diese Partikel soll daher im Folgenden nicht näher eingegangen werden. Neben volatilen Partikeln, wurden auch strahlstabile, kohlenstoffreiche Partikel beobachtet (Abbildung 3.3). Diese treten entweder extern gemischt oder als interne Mischungen mit Sulfatpartikeln auf (Abbildung 3.2 a und b).

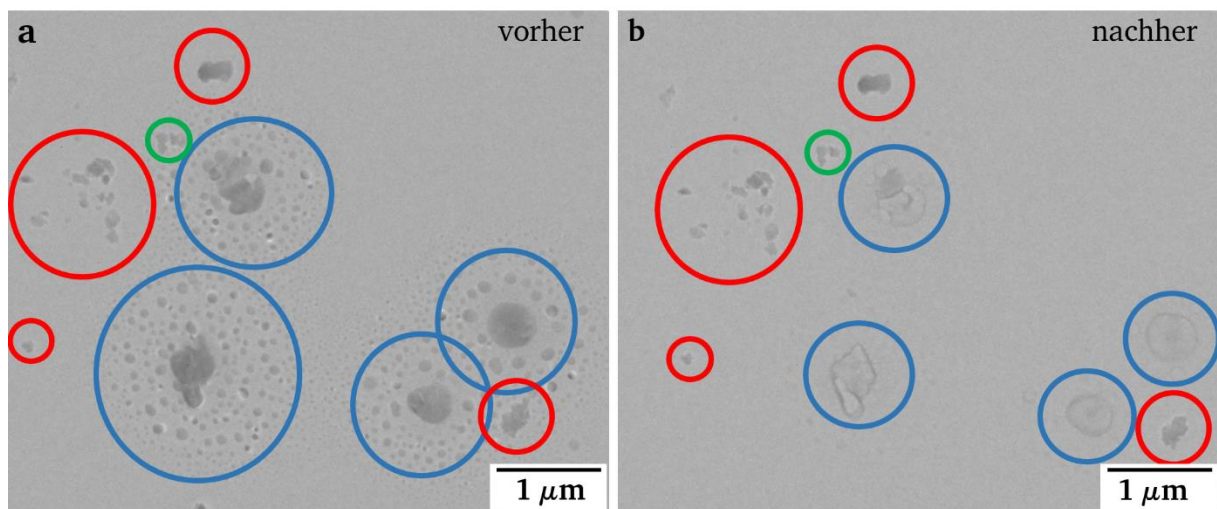


Abbildung 3.2: TEM Hellfeldaufnahme. Ausschnitt aus einem Abscheidefleck. Partikel a) vor und b) nach Verdampfen des volatilen Materials. Blaue umrandete Partikel sind volatil unter dem Elektronenstrahl. Sie bestehen aus Sulfat/Hydrogensulfat. Refraktäre Kohlenstoffpartikel sind durch einen roten Kreis gekennzeichnet. Der grüne Kreis zeigt ein refraktäres Kohlenstoffpartikel, das intern mit den volatilen Sulfaten/Hydrogensulfaten gemischt ist.

Die refraktären Kohlenstoffpartikel bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff und enthalten immer Sauerstoff und Silizium. (Abbildung 3.3; Abbildung 3.5). In den meisten Partikeln wurde auch noch Schwefel detektiert. Geringe Gehalte an Cr, Fe und Ni treten häufig auf (Tabelle 3.3; Abbildung 3.3). Diese drei Elemente sind nur in der kohlenstoffreichen Matrix der Partikel zu finden. Es handelt sich dabei nicht um Abrasionsprodukte von Eispartikeln beim Impakt in die

Sammelleitung, wie bei Murphy et al. (2004) und Martinsson et al. (2014) beschrieben. Dies kann zusätzlich ausgeschlossen werden, da keine der Proben während des Auftretens von Eispartikeln gesammelt wurde, die potenziell Material aus dem Einlass des Impaktors entfernen können.

Da die Folie der TEM-Grids aus den Elementen C, O und Si besteht, können diese - zumindest teilweise - ein Artefakt des Substrates sein. In allen Partikelspektren tritt Cu auf, das vom TEM-Grid stammt. Daher wird Cu von der weiteren Analyse und Diskussion ausgenommen. Fe tritt als Nebenelement in den meisten (~95 %), Cr in 87 % und Ni in 49% der refraktären Partikel auf. Mg wurde nur in wenigen Partikeln beobachtet. S tritt in allen Spektren auf und stammt entweder von einer dünnen Beschichtung auf den Kohlenstoffpartikeln selbst oder von den volatilen Partikeln, die die refraktären Kohlenstoffpartikel umgeben. Probe K wird in Abbildung 3.4 nicht gezeigt, da für diese ein unterschiedliches Substrat mit wesentlich höherem O und Si-Gehalt genutzt wurde.

Drei Tatsachen zeigen, dass es sich bei den refraktären Kohlenstoffpartikeln nicht um Artefakte des Substrates handelt:

- 1) im Vergleich zum puren Substrat treten bei der Messung der refraktären Kohlenstoffpartikel wesentlich höhere Zählraten auf,
- 2) Netzebenen des kohlenstoffreichen Materials werden bei Hochauflösungsbetrachtungen der Partikel sichtbar. Das TEM-Substrat zeigt im Gegenteil immer eine vollkommen amorphe Nanostruktur.
- 3) die refraktären Kohlenstoffpartikel treten nur im Abscheidefleck der Proben auf, d.h. nicht außerhalb oder auf den Blindproben.

Die Morphologie der refraktären Kohlenstoffpartikel unterscheidet sich von der einiger weniger, auf den Blindproben gefundenen, kohlenstoffreicher Partikel. Weiterhin sind die kohlenstoffreichen Partikel auf den Blindproben wesentlich größer (bis zu einige μm).

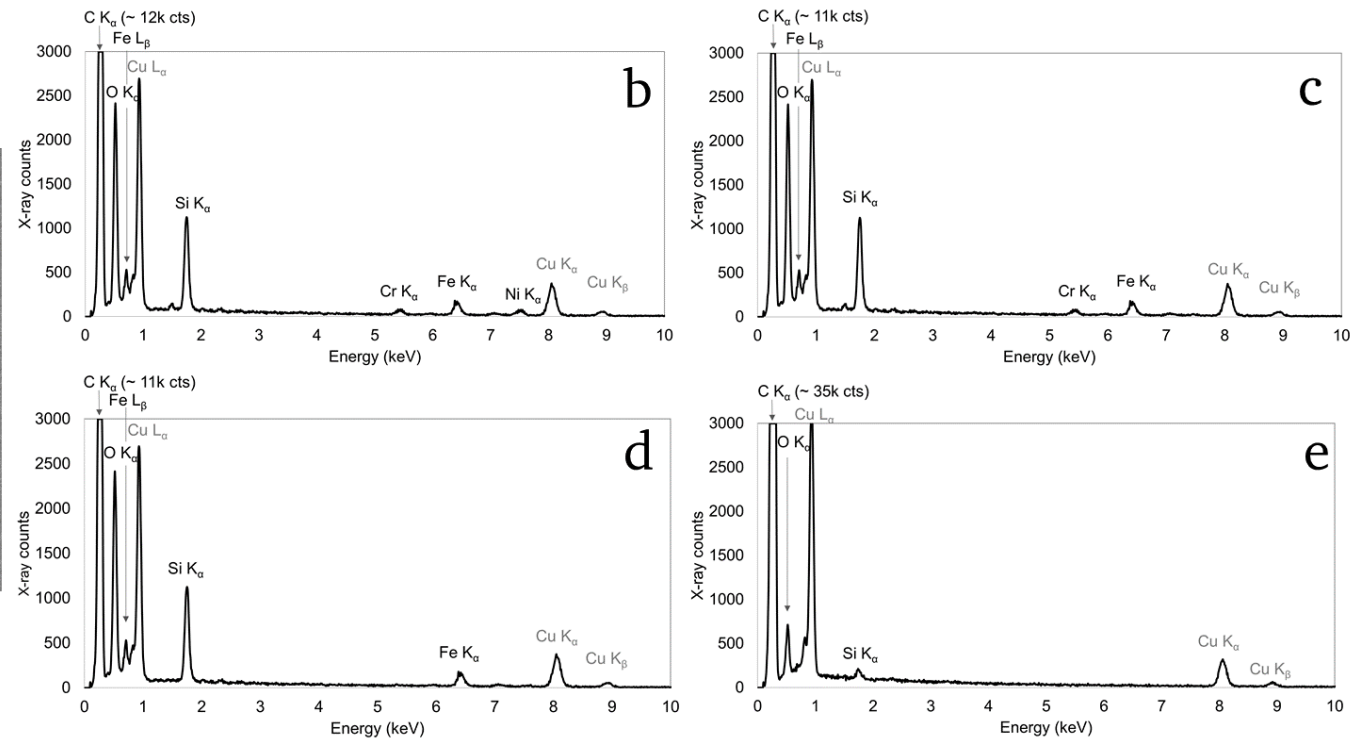
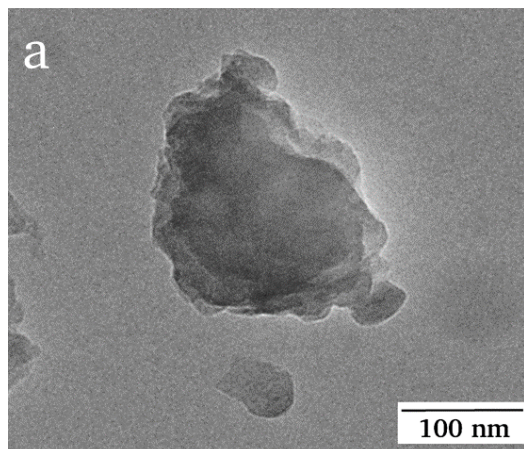


Abbildung 3.3: TEM Hellfeldaufnahme a) eines typischen, refraktären Kohlenstoffpartikels von Probe H (19.1 km). Das Bild ist repräsentativ für alle refraktären Kohlenstoffpartikel. Die Morphologie hängt nicht von der chemischen Zusammensetzung, Größe oder Nanostruktur ab. b)-e) EDX-Spektren von unterschiedlichen Partikeln, die Spuren verschiedener Elemente enthalten: b) refraktäres Partikel mit Fe, Cr und Ni, c) Fe und Cr, d) Fe und e) ohne Spuren weiterer Elemente. Die Partikel bestehen hauptsächlich aus C und O. Geringe Gehalte an Si treten immer auf und könnten teilweise ein Artefekt des Substrates sein. S stammt von umgebenden schwefelhaltigen Partikeln, Cu vom TEM-Grid.

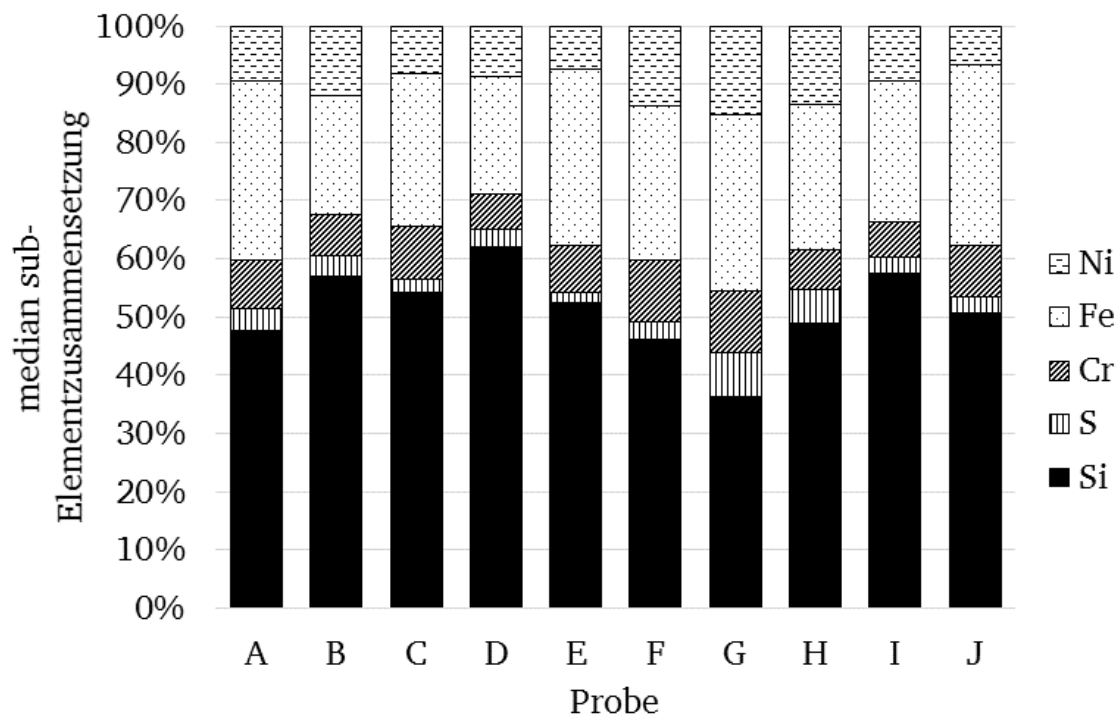


Abbildung 3.4: Median sub- Elementvorkommen (ohne die Elemente C und O) von Ni, Fe, Cr, S und Si (at %) der refraktären Kohlenstoffpartikel, ermittelt mit SEM-EDX. Probe K wurde von der Abbildung entfernt, da ein unterschiedliches Substrat mit höherem Si-Gehalt verwendet wurde.

Mittels RTEM ist es möglich hochaufgelöste Elementverteilungsbilder zu erhalten. Dadurch kann die Verteilung von Elementen, die in geringen Konzentrationen auftreten sichtbar gemacht werden (Abbildung 3.5). Die Auflösung der Bilder beträgt 256x256 Pixel. Kohlenstoff ist das Hauptelement und tritt im gesamten Partikel auf. Die Elemente O, Si, Cr und Fe kommen nur in manchen Bereichen vor. Al tritt nur in wenigen Partikeln auf (und wird aus diesem Grund in Abbildung 3.4 nicht gezeigt). Aufgrund der geringen Zählrate ist die Verteilung von Mg und Ni schwierig zu identifizieren. S tritt im gesamten Partikel auf, was entweder auf eine Oberflächenbenetzung oder Streustrahlung durch umgebende Partikel zurückgeführt werden kann. Neben den Elementverteilungsbildern wurde die heterogene Verteilung der verschiedenen Elemente auch mittels Multi-Point-Messungen am selben Gerät verifiziert (Tabelle 3.6). Diese Messungen stützen das Ergebnis der Elementverteilungsbilder, dass die Elemente O, Si, Cr und Fe in bestimmten Bereichen gehäuft auftreten.

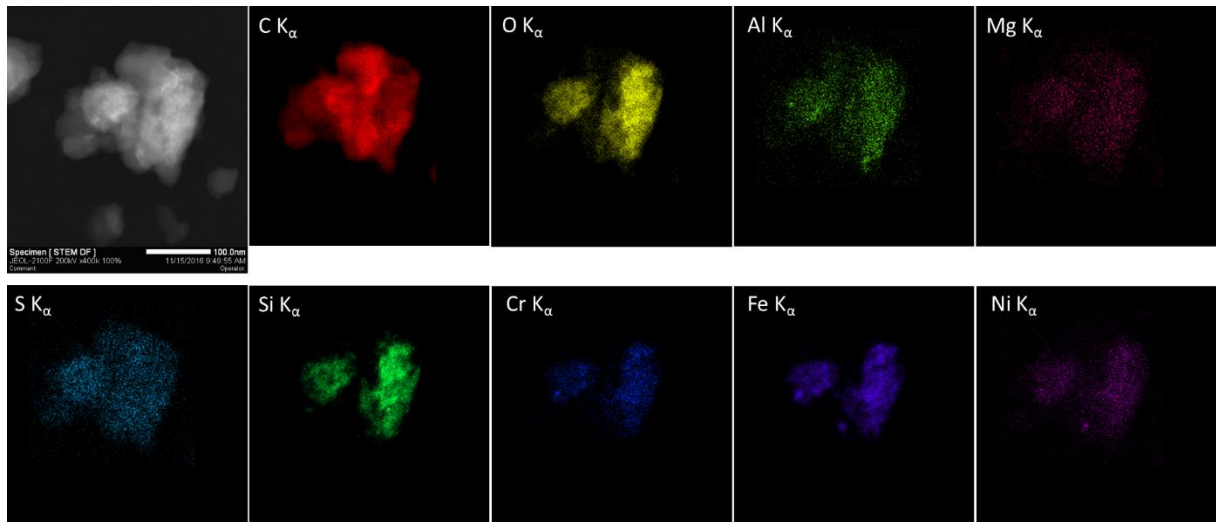


Abbildung 3.5: RTEM (oben links) und Elementverteilungsbilder eines einzelnen refraktären Kohlenstoffpartikels (Probe C, 19.8 km).

Basierend auf ihrer individuellen Elementzusammensetzung wurden die refraktären Kohlenstoffpartikel in vier verschiedene Gruppen eingeteilt (Tabelle 3.3). In wenigen Partikeln tritt nur C, O und Si auf. Die meisten Partikel enthalten zusätzlich Cr und Fe (Anzahl $n=125$) und oftmals zusätzlich Ni ($n=131$). Nur wenige Partikel enthalten zusätzlich zu C, O und Si einzig das Element Fe ($n=22$). Das Element S wird zur weiteren Partikelklassifikation nicht genutzt, da es in allen Spektren gefunden wurde. Dies geht auf die Tatsache zurück, dass die refraktären Kohlenstoffpartikel entweder in die volatilen Sulfate eingebettet sind oder eine dünne Oberflächenbenetzung besitzen.

Tabelle 3.3: Absolute Anzahlhäufigkeiten der refraktären Kohlenstoffpartikelgruppen.

| Partikel- gruppe | Probe | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K |
| C, O, Si | 4 | 8 | 3 | 2 | 4 | 8 | 11 | 3 | 4 | 3 | 2 |
| + Cr, Fe, Ni | 15 | 6 | 15 | 10 | 14 | 9 | 3 | 12 | 14 | 21 | 12 |
| + Cr, Fe | 10 | 13 | 12 | 13 | 12 | 9 | 11 | 13 | 12 | 4 | 16 |
| + Fe | 1 | 3 | 0 | 5 | 0 | 4 | 5 | 2 | 0 | 2 | 0 |

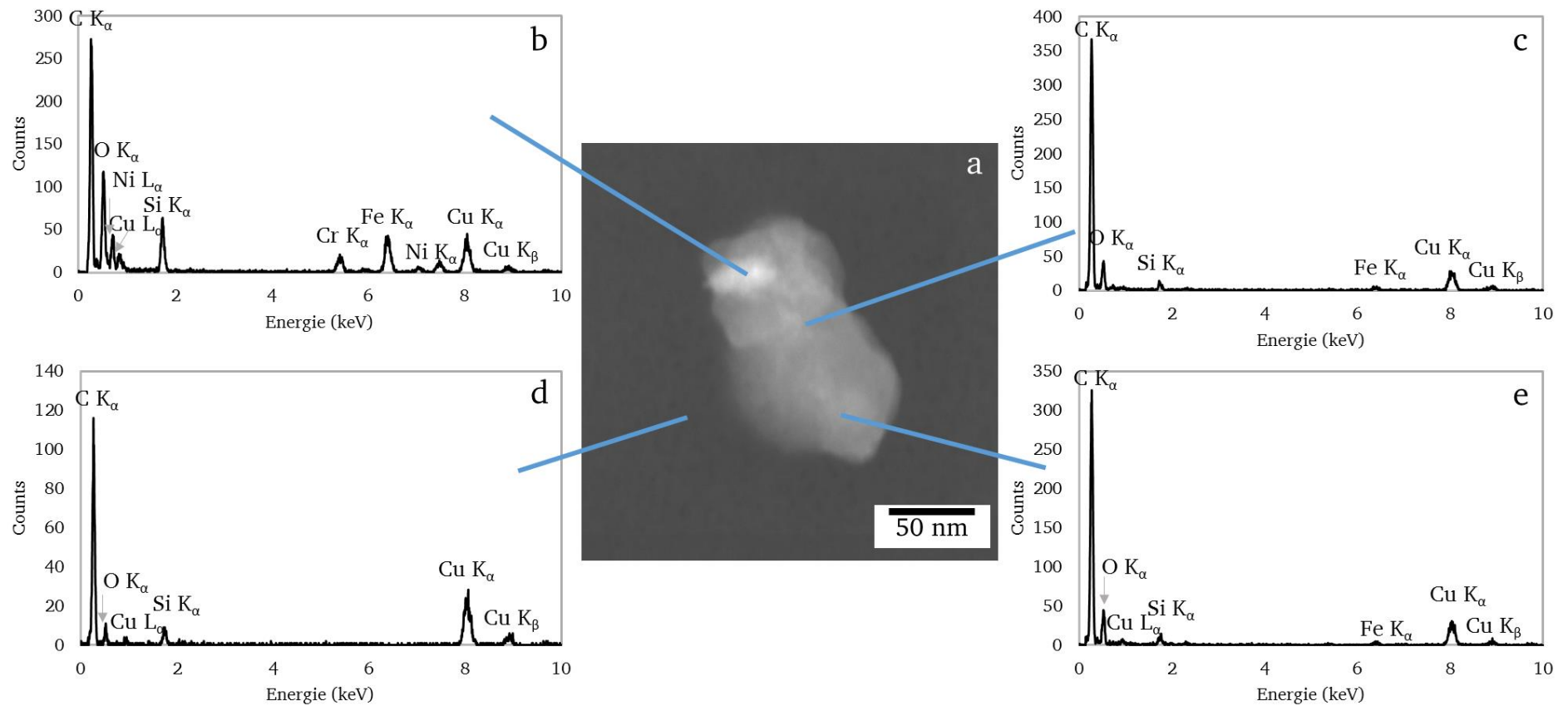


Abbildung 3.6: Multi-Point-Messung an einem Partikel (a-c; e) und dem Substrat (d). Die Elementverteilung innerhalb des Partikels ist inhomogen. Cu stammt vom TEM-Grid.

Verhältnisse der Elemente O, Si, S, Cr, Fe und Ni relativ zu C werden in Abbildung 3.7 mittels zensierter Boxplots dargestellt. Die Nachweisgrenzen für die Elementverhältnisse sind durch eine horizontale Linie gekennzeichnet und können Tabelle 3.2 entnommen werden. Die Median O/C-Verhältnisse variieren zwischen 0.052 und 0.129. Die Schwankung des Si/C-Verhältnisses zwischen den Proben beträgt 0.003 – 0.012. Dieses Verhältnis könnte vom Substrat beeinflusst sein. Für alle anderen Elemente sind die jeweiligen Median-Elementverhältnisse sehr niedrig (<0.005). Probe K wurde von der Abbildung entfernt, da für diese Probe ein unterschiedliches Substrat genutzt wurde (mit niedrigerem C und höherem Si-Anteil).

Vorkommen von refraktären Partikeln

Unter Berücksichtigung der Größe der refraktären Kohlenstoffpartikel und der Leistung des Impaktors, hatten alle ähnlichen Partikel in der gesammelten Luft dieselbe Wahrscheinlichkeit in den Impaktor zu gelangen und gesammelt zu werden. Da die Menge der den Impaktor durchströmenden Luft bekannt ist, kann die atmosphärische Häufigkeit dieser Partikel durch die Anzahl von auf den Proben impaktierten Partikeln abgeschätzt werden. Diese wurde durch Auszählen der Anzahl refraktärer Kohlenstoffpartikeln im Abscheidefleck pro Fläche auf den TEM-Übersichtsbildern extrapoliert. Das Anzahl-Mischungsverhältnis der refraktären Kohlenstoffpartikel variiert zwischen $0.65 \text{ (mg Luft)}^{-1}$ und $2.3 \text{ (mg Luft)}^{-1}$. Die refraktären Kohlenstoffpartikel bilden somit einen geringen Prozentsatz der Gesamtanzahl von Partikeln in der stratosphärischen Umgebungsluft ab.

Partikelgröße

Mittels TEM wurden Aufnahmen von mindestens 60 Partikeln pro Probe gemacht. Daraufhin wurde die projizierte Fläche jedes Partikels mittels der ImageJ Software (Rasband, National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2016) ermittelt. Nach dieser Messung kann der äquivalente projizierte Flächendurchmesser (D_{pa} in nm) berechnet werden (Gleichung 3-1).

Gleichung 3-1:

$$D_{pa} = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}}$$

mit $A \text{ (nm}^2\text{)}$ der projizierten Fläche des Partikels.

Der D_{pa} variiert zwischen 20 – 830 nm (Abbildung 3.8). Circa 98 % der Partikel haben einen Durchmesser kleiner 500 nm. Die Partikel von Probe C haben den kleinsten (100 nm), die von Probe J den größten (231 nm) Median-Partikeldurchmesser.

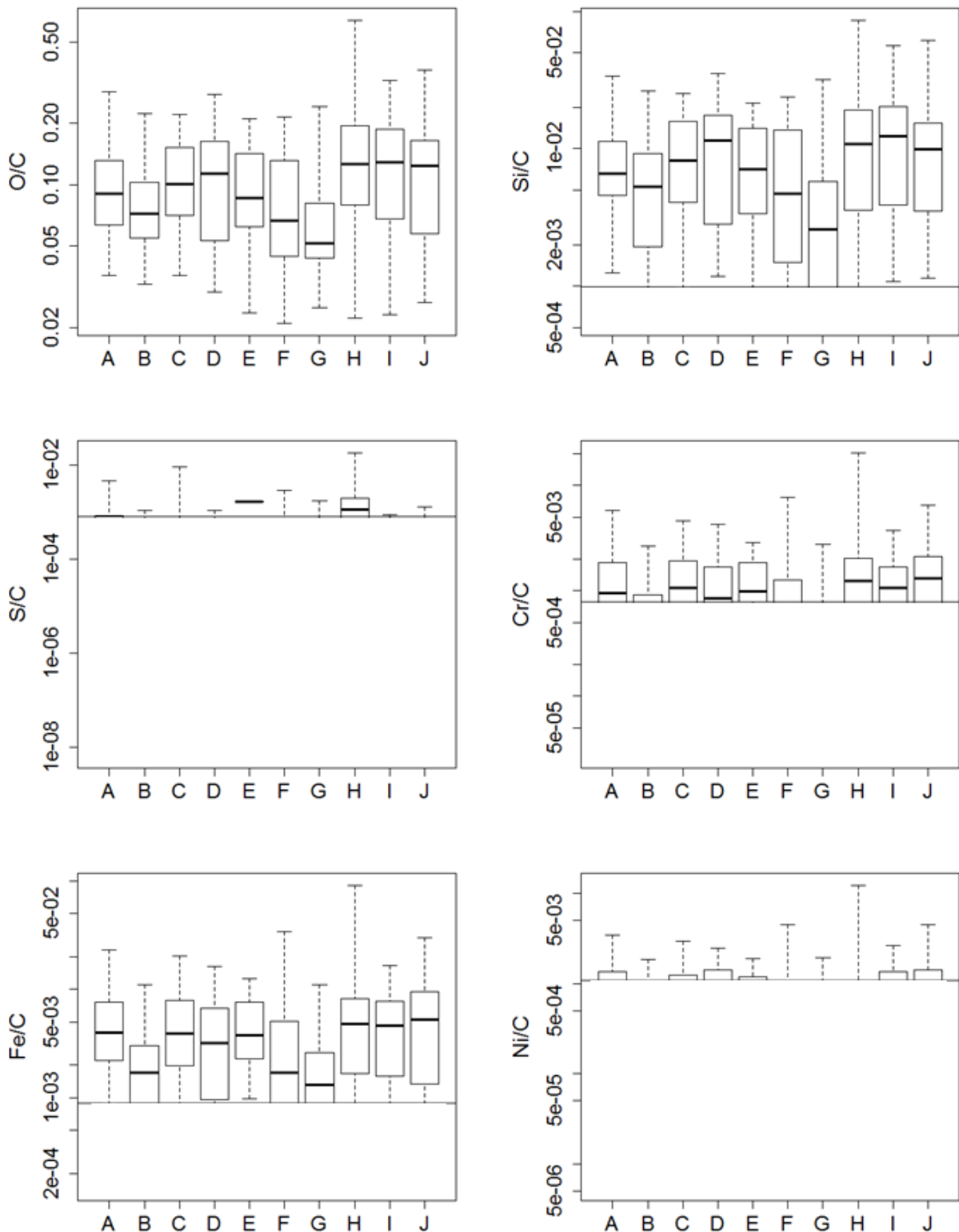


Abbildung 3.7: Zensierte Boxplots der Elementverhältnisse relativ zu C (at %) ermittelt mit SEM-EDX (30 Partikel pro Probe). Probe K wurde von der Abbildung entfernt, da ein unterschiedliches Substrat genutzt wurde. Die horizontalen Linien kennzeichnen die Nachweisgrenze aus Tabelle 3.2. Werte unterhalb dieser werden nicht gezeigt.

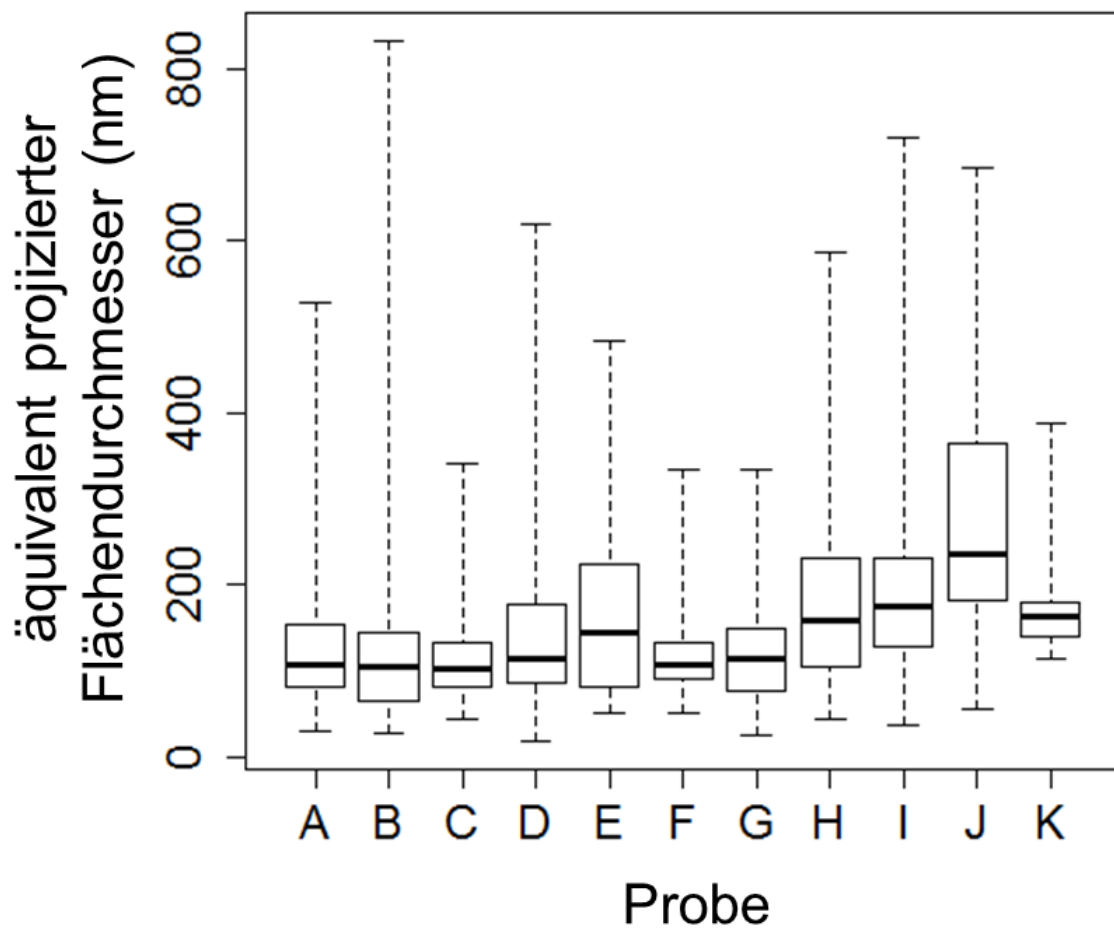


Abbildung 3.8: Boxplot der Partikelgröße (äquivalent projizierter Flächendurchmesser) für alle Partikelproben der SOLVE-Kampagne.

Nanostruktur der Partikel

Die Nanostruktur der Partikel konnte mittels hochauflösendem TEM untersucht werden. Die Partikel sind entweder vollständig amorph (Abbildung 3.9 a, b) oder zeigen Bereiche partieller Ordnung (Abbildung 3.9 c, d). Im zweiten Fall konnten die Netzebenenabstände von 23 Partikeln aus 5 Proben ermittelt werden (Tabelle 3.1). Aufgrund der Tatsache, dass diese Messungen sehr zeitaufwändig sind, war es nicht möglich die Nanostruktur von mehr als den gezeigten Partikeln zu untersuchen. Weitere Hochauflösungsbilder der Nanostruktur refraktärer Kohlenstoffpartikel sind in Anhang B zu finden.

Der mittlere Netzebenenabstand der unterschiedlichen Partikel variiert zwischen 0.25 ± 0.002 und 0.47 ± 0.006 nm. Eine systematische Abhängigkeit der Netzebenenabstände von der jeweiligen Probe wurde nicht festgestellt.

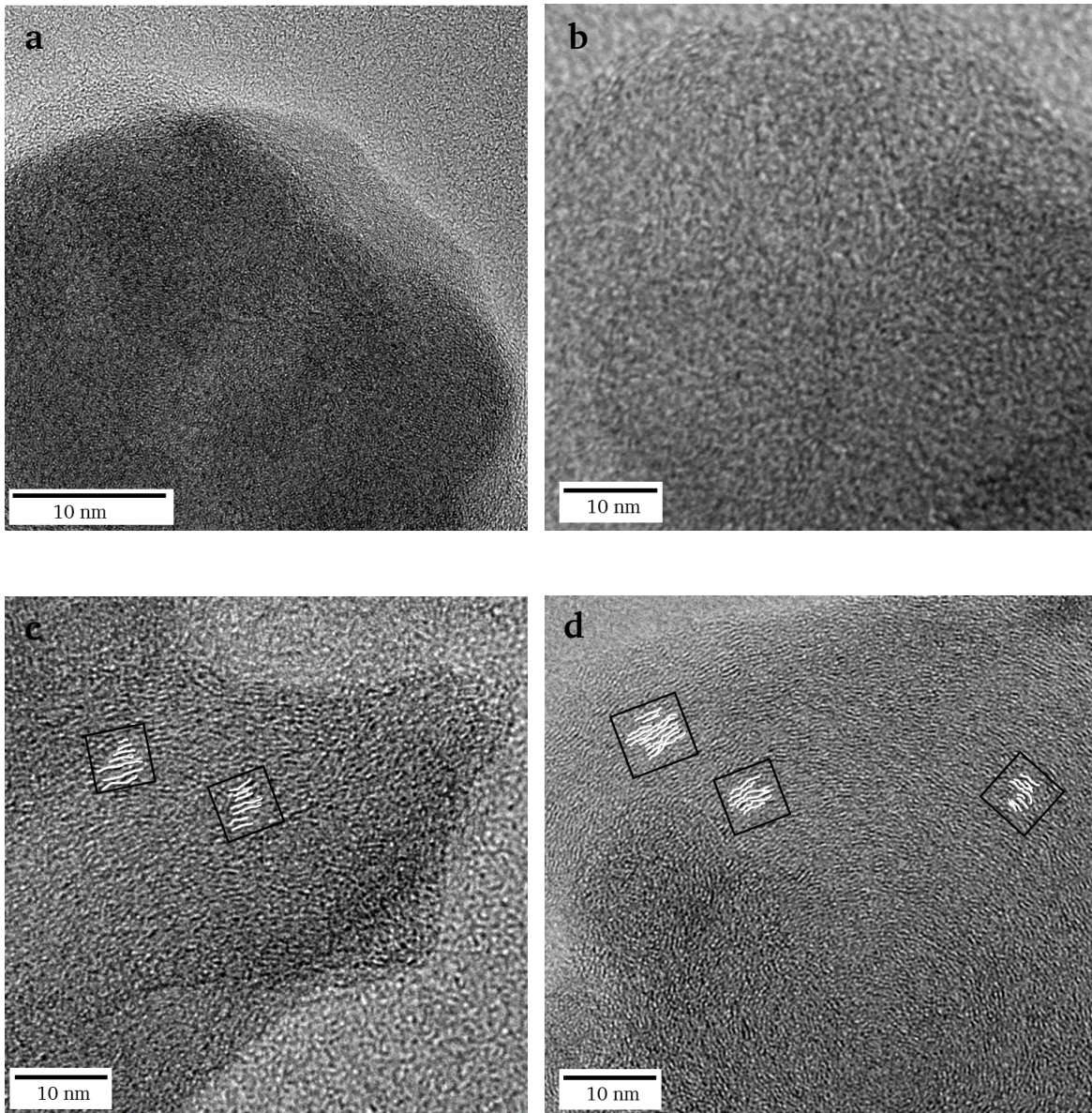


Abbildung 3.9: TEM Hochauflösungsaufnahmen von verschiedenen refraktären Kohlenstoffpartikeln. Partikel a) (Probe G; 17.4 km) und b) (Probe B; 19.4 km) sind vollständig amorph, Partikel c) und d) (beide Probe G; 17.4 km) zeigen partielle Ordnung in einigen Bereichen des Partikels.

Tabelle 3.4: Netzebenenabstand von Partikeln der SOLVE-Proben, die eine partielle Ordnung zeigen.

| Probe | Partikel- nummer | Sammelhöhe (km) | Netzebenenabstand (nm) | | | Bereiche innerhalb des Partikels, die untersucht wurden |
|-------|---------------------|--------------------|------------------------|----------------------|--|---|
| | | | Mittelwert | Minimum - Maximum | | |
| A | 1 | 19.7 | 0.38 | 0.35 0.39 | | 3 |
| B | 1 | 19.4 | 0.35 | 0.23 – 0.45 | | 10 |
| C | 1 | 19.8 | 0.35 | 0.33 – 0.37 | | 5 |
| C | 2 | 19.8 | 0.39 | 0.35 – 0.45 | | 4 |
| C | 3 | 19.8 | 0.41 | 0.37 – 0.48 | | 5 |
| C | 4 | 19.8 | 0.37 | 0.32 – 0.42 | | 4 |
| C | 5 | 19.8 | 0.38 | 0.34 – 0.40 | | 6 |
| C | 6 | 19.8 | 0.39 | 0.33 – 0.47 | | 5 |
| C | 7 | 19.8 | 0.38 | 0.35 – 0.40 | | 5 |
| G | 1 | 17.4 | 0.42 | 0.34 - 0.51 | | 14 |
| G | 2 | 17.4 | 0.47 | 0.37 – 0.60 | | 18 |
| G | 3 | 17.4 | 0.42 | 0.38 – 0.49 | | 15 |
| G | 4 | 17.4 | 0.43 | 0.40 – 0.53 | | 35 |
| G | 5 | 17.4 | 0.43 | 0.36 – 0.51 | | 20 |
| G | 6 | 17.4 | 0.29 | 0.19 – 0.32 | | 25 |
| G | 7 | 17.4 | 0.43 | 0.38 – 0.51 | | 20 |
| I | 1 | 17.3 | 0.34 | 0.31 – 0.39 | | 4 |
| I | 2 | 17.3 | 0.27 | 0.24 – 0.29 | | 4 |
| I | 3 | 17.3 | 0.27 | 0.25 – 0.28 | | 3 |
| I | 4 | 17.3 | 0.25 | 0.26 – 0.26 | | 3 |
| I | 5 | 17.3 | 0.46 | 0.44 – 0.48 | | 3 |
| I | 6 | 17.3 | 0.3 | 0.28 – 0.33 | | 4 |
| I | 7 | 17.3 | 0.33 | 0.32 – 0.34 | | 3 |

Vergleich innerhalb und außerhalb des polaren Vortex

Alle Proben, außer Probe D, wurden innerhalb des polaren Vortex gesammelt (Tabelle 3.1). Es wurde kein statistisch signifikanter Unterschied der Elementverhältnisse und Größe mit dem 5-

%igen Signifikanzniveau der refraktären Kohlenstoffpartikel innerhalb und außerhalb des polaren Vortex festgestellt (Abbildung 3.10).

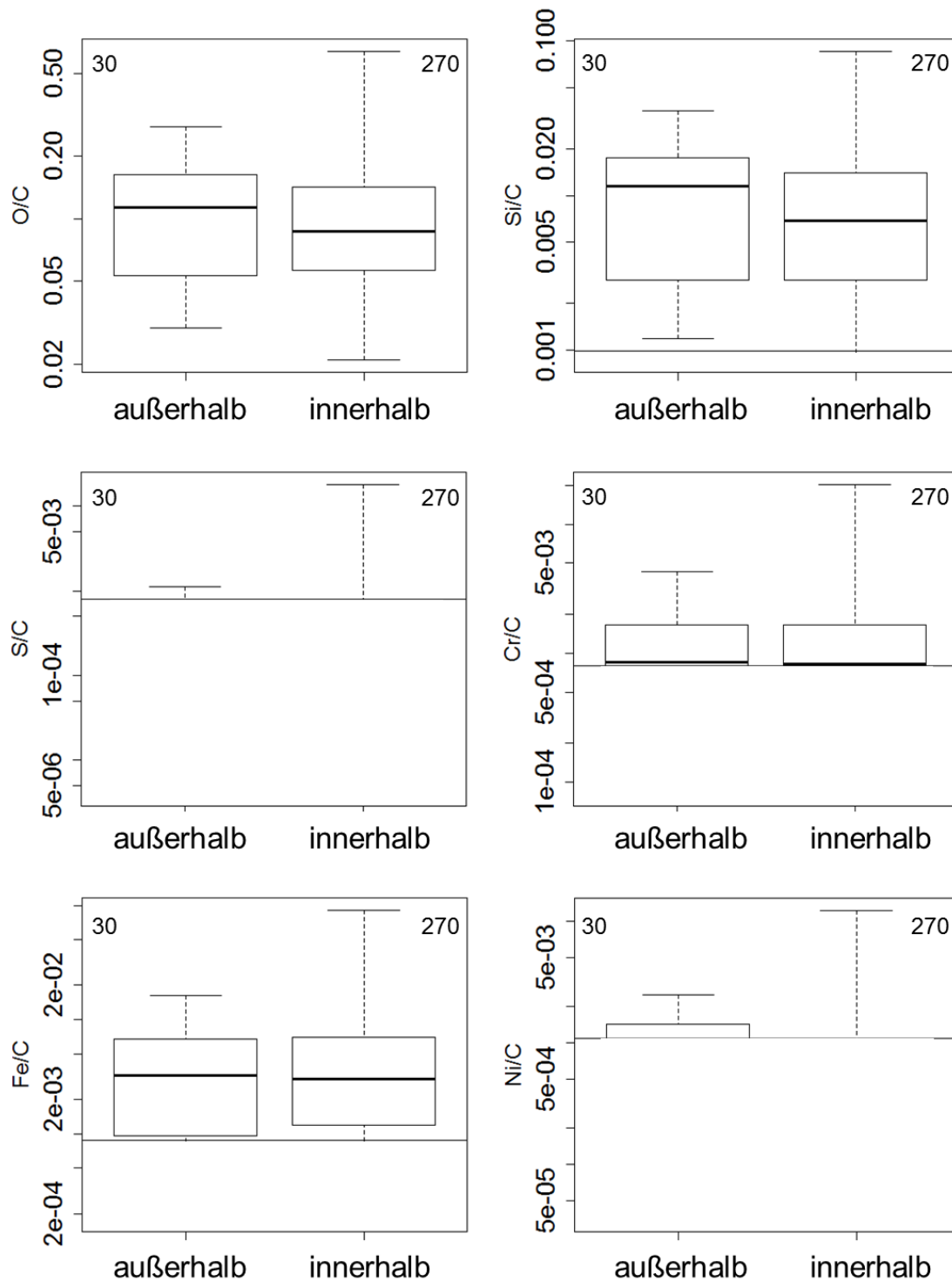


Abbildung 3.10: Zensierte Boxplots der Elementverhältnisse (at%) relativ zu C für Partikel, die außerhalb und innerhalb des polaren Vortex gesammelt wurden. Die Zahlen in der linken bzw. rechten oberen Ecke einer jeden Box zeigen die Anzahl, wie viele Partikel in den jeweiligen Boxplot eingegangen sind. Probe K wurde von der Abbildung entfernt, da für diese ein unterschiedliches Substrat benutzt wurde. Die horizontalen Linien kennzeichnen die Nachweisgrenze aus Tabelle 3.2. Werte unterhalb dieser werden nicht gezeigt.

3.6. Diskussion und Interpretation

3.6.1. Refraktäre Kohlenstoffpartikel in der polaren Stratosphäre

Das auffälligste Ergebnis der SOLVE-Studie ist, dass alle refraktären Partikel kohlenstoffreich sind und typischerweise geringe Gehalte der Elemente Fe, Cr und Ni enthalten. Die meisten der refraktären Kohlenstoffpartikeln sind extern gemischt. Dieses Ergebnis ist überraschend, da die Partikel in Luftpakten mit geringem N₂O-Gehalt, und somit langer Aufenthaltsdauer in der Stratosphäre gesammelt wurden (Tabelle 3.1). Aus diesem Grund sollte davon ausgegangen werden, dass alle refraktären Kohlenstoffpartikel in der polaren Stratosphäre intern mit Schwefel- oder Salpetersäure gemischt sind. Die geringe Häufigkeit interner Mischungen von refraktären Kohlenstoffpartikeln mit Sulfaten steht im Gegensatz zu den Erwartungen durch Modellierungen von Mills et al. (2005) sowie der Ergebnisse von Sheridan et al. (1994) und Murphy et al. (2013), die nahelegen, dass die meisten oder alle refraktäre stratosphärische Partikel intern mit Schwefelsäure gemischt sind. Diese Ergebnisse dieser Studie können zum Teil durch das Verdampfen von Sulfaten durch Bestrahlung mit Elektronen erklärt werden. Der Mischungszustand der refraktären Kohlenstoffpartikel kann weiterhin durch das Abplatzen von volatilem Material von vormals intern gemischten Partikeln erklärt werden. Trotz allem bleibt der Grund dafür, dass die meisten refraktären Kohlenstoffpartikel extern gemischt vorliegen, ungeklärt.

Einige Studien haben das Auftreten von refraktären Kohlenstoffpartikeln in der Stratosphäre bereits beschrieben. Generell ist ein direkter Vergleich der Ergebnisse von Studien unterschiedlicher Methodik in Bezug auf kohlenstoffreiche Partikel allerdings schwierig, wenn keine eindeutige Nomenklatur angewandt wird. In dieser Studie werden daher die in Tabelle 3.5 aufgelisteten Termini angewendet.

Tabelle 3.5: Nomenklatur für kohlenstoffreiche Partikel.

| Begriff | Definition | Quelle |
|--|--|----------------------|
| Kohlenstoffreich | Alle Partikel, die hauptsächlich aus dem Element C bestehen | - / diese Arbeit |
| Ruß | Agglomerate aus Primärpartikeln ($d = 20 - 50 \text{ nm}$); Mikrostruktur zwiebelschalenartig, besteht hauptsächlich aus C | Buseck et al., 2012 |
| Schwarzer Kohlenstoff (Black Carbon; BC) | Partikel, die Licht im Spektralbereich von sichtbarem Licht absorbieren; Absorption mindestens $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 550 nm Wellenlänge (Bond et al., 2013) | Petzold et al., 2013 |

Ergebnisse elektronenmikroskopischer Untersuchungen

In Übereinstimmung mit der Nomenklatur aus Tabelle 3.5 wurde das Auftreten von Ruß in stratosphärischen Partikeln bereits von einigen Autoren beschrieben (Pueschel et al., 1992, 1997; Sheridan et al., 1994, Blake und Kato, 1995; Strawa et al., 1999; Ebert et al., 2016). Weiterhin beschreiben Chuan und Woods (1984) kohlenstoffreiche Partikel, bei denen es sich um Ruß handeln könnte. Leider können die Partikel aus dieser Arbeit nicht eindeutig als Ruß identifiziert werden, da keine Hochauflösungsaufnahmen gezeigt werden. Der Durchmesser der meisten Partikel ist kleiner als $0.1 \text{ }\mu\text{m}$. Als Quelle werden von den Autoren nicht-abgedampfte Reste von kohlenstoffhaltigen Meteoriten diskutiert. Sheridan et al. (1989) fanden sowohl amorphe Kohlenstoffpartikel mit bis zu $2 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser sowie volatile organische Partikel. Im Vergleich zu Bildern, die von den Autoren gezeigt werden und der Größe der Partikel, ist es sehr unwahrscheinlich, dass diese Partikel von derselben (von Sheridan et al., 1989 nicht näher spezifizierten) Quelle stammen, wie die Partikel der vorliegenden Studie. In einer Höhe von $34 - 36 \text{ km}$ wurden von Testa et al. (1990) Mikropartikel gefunden, darunter sieben geringfügig graphitisierte Kohlenstoffpartikel, die von den Autoren als Artefakte vom Kohlenstofffilm der TEM-Netze interpretiert werden. Da in der genannten Publikation keine Bilder von diesen Partikeln gezeigt werden, können sie mit den Partikeln der vorliegenden Studie nicht verglichen werden. Da die Partikel dieser Studie aber nur im Abscheidefleck und nicht auf dem umgebenden Substrat und den Blindproben gefunden wurden, können Artefakte für die in

dieser Arbeit sorgfältig zur Analyse ausgesuchten Partikel ausgeschlossen werden. Auch Chen et al. (1998) beschreiben kohlenstoffhaltige Partikel, die in der oberen Stratosphäre im Laufe des Frühlings gefunden wurden. Manche dieser Partikel enthalten $\sim 1 \mu\text{m}$ große metallische Einschlüsse, die hauptsächlich aus Ti bestehen. Weiterhin fanden Chen et al. (1998) kohlenstoffreiche Partikel, die als Ruß beschrieben werden, ohne diesen Term genau zu definieren. Daher bleibt unklar, ob diese Ruß-Definition mit der aus Tabelle 3.5 übereinstimmt. Da die Partikel zumindest teilweise in der Abgasfahne von Flugzeugen gesammelt wurden, ist davon auszugehen, dass die Partikel aus dieser Quelle stammen. In der unteren Stratosphäre in einer Höhe von 10 km zwischen 50°N und 30°S wurden von Nguyen et al. (2008) gemischte Kohlenstoff-Schwefel-Partikel gesammelt, die vermutlich von der Kondensation organischen Materials stammen. Manche der Partikel enthalten nur wenig Schwefel, was darauf zurückgeführt werden kann, dass der schwefelhaltige, volatile Partikelanteil unter dem Elektronenstrahl zügig verdampft. Unterschiede zu den Partikeln der vorliegenden Studie könnten durch Unterschiede der Sammelhöhe und Region bedingt sein. Daher kann es letztendlich nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass es sich bei den von Nguyen et al. (2008) beschriebenen Partikel um dieselben wie die in dieser Studie handelt. Leider werden von Nguyen et al. (2008) keine weiteren Bilder der Partikel mit höherer Auflösung gezeigt, was einen genauen Vergleich der Partikel beider Studien nicht ermöglicht. Weiterhin ist nicht bekannt, ob sekundäre organische Partikel durch atmosphärische Prozesse refraktär werden können.

Neben einer elektronenmikroskopischen Untersuchung, kann eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von stratosphärischen Partikeln in situ massenspektrometrisch erfolgen. In der unteren Stratosphäre wurden Kohlenstoffpartikel häufig intern oder extern gemischt mit Sulfaten in geringen Konzentrationen von Murphy et al. (1998; 2013) gefunden. Intern gemischte BC Partikel machten nur einen geringen Anteil der Masse des stratosphärischen Aerosols aus. Die Autoren vermuten eine troposphärische Quelle dieser Partikel. Allerdings sollte erwähnt werden, dass die Laserablationsmassenspektrometrie für Messungen von Partikeln einer Größe $\leq 220 \text{ nm}$ nur eine sehr geringe Detektionseffizienz vorweist (Murphy et al., 2007a). Für Partikel $\leq 120 \text{ nm}$ ist die chemische Charakterisierung von Partikeln mit der genannten Methode generell nicht möglich. Dieselbe Gruppe (Murphy et al., 2007a) beobachtete einen geringeren Kohlenstoffgehalt in der unteren Stratosphäre. Kohlenstoffreiche Partikel wurden bis zu 8 km oberhalb der Tropopause beobachtet. Partikel, die durch Raketen und Spaceshuttles in die Stratosphäre emittiert wurden, werden von Cziczo et al. (2002) beschrieben. Charakteristische Aluminiumoxidpartikel, die oft geringe Anteile Fe enthalten, stammen vermutlich vom Abgas einer Athena-Feststoffrakete oder einer Spaceshuttle-

Hilfsrakete. Weiterhin emittiert die Athena-Rakete 17%, das Spaceshuttles 1% kohlenstoffreiches Material (bezogen auf die relative Anzahl der gemessenen Spektren von Partikeln). Da MS-Daten nur Informationen über die Chemie für eine repräsentative Gruppe von Partikeln, aber keinerlei Informationen über die Nanostruktur oder Morphologie enthalten, ist es schwierig diese Daten mit SEM/EDX zu vergleichen. Aus diesem Grund können die oben beschriebenen Partikel potenziell mit denen dieser Studie übereinstimmen. Endgültig kann dies aber aufgrund der fehlenden Informationen bei MS-Daten nicht beurteilt werden.

Optische Messungen wurden genutzt, um die lichtabsorbierenden Eigenschaften stratosphärischer Partikel festzustellen. Ein Einzelpartikel-Rußphotometer (Single Particle Soot Photometer; SP2) wurde von Baumgardner et al. (2004) an Bord eines Stratosphärenflugzeugs installiert um Prozesse, die zum Ozonabbau innerhalb des Polaren Vortex führen, zu identifizieren. Die Autoren fanden eine höhere Massenkonzentration an BC in der Stratosphäre, als in früheren Jahren, vermuten aber, dass dieser vergleichsweise höhere Gehalt auf die Weiterentwicklung und größere Genauigkeit der Instrumente zurückzuführen ist (höhere Auflösung der Geräte). In Summe absorbierten 20-60% der Partikel bei einer Wellenlänge von $1.06\ \mu\text{m}$. Weiterhin werden 60% der lichtabsorbierenden Partikel als BC interpretiert, da sie bei Temperaturen oberhalb von 3500 K verdampfen. In der Größenordnung unterhalb $0.3\ \mu\text{m}$ fanden die Autoren 10-mal mehr lichtabsorbierende Partikel, als nicht-lichtabsorbierende Partikel. Baumgardner et al. (2004) vermuten, dass die Partikel aus niedrigen Breiten in die Stratosphäre transportiert wurden und vermutlich von troposphärischen Quellen und nicht von Flugzeugemissionen stammen. Dieselben Instrumente wurden von Schwarz et al. (2006) in mittleren Breiten angewandt. Dort wurden in der Stratosphäre weniger als 1% der Partikel als BC klassifiziert. Die Autoren nennen keine Quelle für das Auftreten dieser Partikel. Simultane Messungen eines Absorptionsspektrometers an Bord eines Satelliten sowie Strahlungsmessungen und Partikelzählungen auf einem Ballon, wurden von Renard et al. (2008) durchgeführt, um die Charakteristika von stratosphärischem Aerosol zu studieren. Die Autoren fanden eine lokale Erhöhung des Gehaltes von kohlenstoffreichen Partikeln in 25 km Höhe, welche sie auf den Eintrag durch den pyrokonvektischen Effekt (durch Feuer ausgelöste oder vom Feuer beschleunigte Konvektion; Fromm et al., 2000; Jost et al., 2004) zurückführen.

Zusammengefasst ist auch ein direkter Vergleich kohlenstoffreichen Materials, das mit Hilfe von optische Messungen detektiert wurde, mit den Daten dieser Studie schwierig, da sie keine Informationen über die Morphologie, Chemie und Nanostruktur der Partikel enthalten.

In der vorliegenden Studie wurden einzig kohlenstoffreiche Partikel mit einem D_{pa} kleiner 500 nm und Sulfatpartikel detektiert. Dieses Resultat spiegelt die Ergebnisse einiger weiterer

Studien wieder (Pueschel et al., 1992; Blake and Kato, 1995, Strawa et al., 1999, Nguyen et al., 2008). Allerdings zeigen andere Publikationen eine Vielzahl weiterer Partikelgruppen, die zusätzlich zu den kohlenstoffreichen Partikeln auftreten. Tabelle 3.6 listet diese weiteren Partikelgruppen und die zugehörigen Publikationen auf.

Tabelle 3.6: Partikelgruppen, die extern gemischt mit kohlenstoffreichen Partikeln in der Stratosphäre auftreten.

| Partikelgruppe | Referenz |
|----------------|---|
| Krusten-Typ | Sheridan et al, 1989, 1994; Chen et al., 1998 |
| Ca-haltig | Sheridan et al., 1989, Della Corte et al., 2013; Ebert et al., 2016 |
| Metallisch | Chuan und Woods, 1984, Sheridan et al., 1994; Chen et al., 1998, Baumgardner et al., 2004; Ebert et al., 2016 |
| Meteoritisch | Murphy et al., 1998, 2007a, 2013; Renard et al., 2008 |
| Silikate | Testa et al., 1990; Ebert et al., 2016 |

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das alleinige Auftreten refraktärer Kohlenstoff- und Sulfatpartikel in stratosphärischen Proben bisher zwar einige Male beobachtet wurde, dieses Ergebnis aber eher ungewöhnlich ist.

Die grobe Abschätzung des Mischungsverhältnisses der gesammelten refraktären Kohlenstoffpartikel (Median $1.1 \text{ (mg Luft)}^{-1}$) liegt eine Größenordnung unterhalb der Werte von z.B. Weigel et al. (2014) für nicht-volatile Partikel während Messungen im stratosphärischen polaren Vortex der Jahre 2003, 2010 und 2011. Die Methode von Weigel et al. (2014) beinhaltet die Exposition der Partikel bei einer Temperatur $>250^\circ\text{C}$ und Bestimmung der Anzahl der Partikel, die nicht zu einer Größe unterhalb der Bestimmungsgrenze des CPCs verdampfen. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass 80% der Partikel unter dem angewendeten Kriterium nicht-volatil sind. Im Vergleich zu der Definition in der vorliegenden Studie sind nur wenige Prozent der SOLVE-Partikel im Elektronenmikroskop nicht-volatil. Der Unterschied zwischen den Erkenntnissen beider Studien könnte durch die unterschiedliche Definition eines nicht-volatilen Partikels bedingt sein.

3.6.2. Potenzielle Quellen refraktärer Kohlenstoffpartikel

In diesem Kapitel sollen die potenziellen Quellen refraktärer Kohlenstoffpartikel, die während der SOLVE-Studie gefunden wurden, diskutiert werden. Als wahrscheinlichste Quellen gelten hierbei Flugzeugabgase, extraterrestrische Quellen, Raketenabgase und explosiver

Vulkanismus. Weiterhin kann Biomasseverbrennung als mögliche Quelle für die refraktären Kohlenstoffpartikel betrachtet werden. Einige Autoren (Fromm et al., 2000, 2006; Siebert et al., 2000; Fromm und Servranckx, 2003; Jost et al., 2004; Siddaway und Petelina, 2011) haben bereits gezeigt, dass weitreichende Biomasseverbrennungs-Ereignisse (u.a. Buschfeuer) ausreichend Energie besitzen, um Partikel in die untere Stratosphäre zu injizieren. Häusliche Holzkohleverbrennung, sowie Kohleverbrennung zur Stromerzeugung, Dieselmotoren und Schiffabgase werden hingegen nicht als essenzielle Quellen für stratosphärische Partikel betrachtet. Diese Quellen sollen trotz allem diskutiert werden, da sie global eine signifikant große Menge kohlenstoffreichen Materials emittieren (Bond et al., 2004, Gaffney und Marley, 2009; Corbett und Koehler, 2003; Lauer et al., 2007). Die Charakteristika aller beschriebenen, potenziellen Quellen für refraktäre Partikel sind in Tabelle 3.7 beschrieben. Entgegen der ursprünglichen Meinung, dass der vertikale Eintrag weniger effektiv als die direkte Injektion partikulären Materials ist, zeigen neuste Studien, dass ein direkter Eintrag partikulären Materials in die obere Troposphäre/untere Stratosphäre (Upper Troposphere/Lower Stratosphere; UT/LS) durch Asiatische Monsun Antizyklone (AMA) möglich ist (Vogel et al., 2015; 2016). Dabei können Luftmassen aus AMA in die extratropische obere Troposphäre/untere Stratosphäre (Ex-UT/LS) in eine Höhen oberhalb von $\theta = 380$ K transportiert werden (Müller et al., 2016). Dort vermischen sie sich mit stratosphärischer Luft. Dies führt zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung der Luftmassen in der Ex-UT/LS während des borealen Sommers und Herbstes. So wurden beispielsweise von Vernier et al. (2015) maximale Aerosolkonzentrationen in der Nähe der Tropopause während AMA gemessen. Die sich dabei in der Nähe der Tropopause bildende Schicht erhöhter Aerosolkonzentrationen wird als Asiatischen Tropopausen Aerosolschicht (ATAL; engl.: Asian Tropopause Aerosol Layer) bezeichnet und besteht hauptsächlich aus kohlenstoff- und schwefelreichen Komponenten (Vernier et al., 2015).

Weiterhin kann eine vertikale Einmischung von kohlenstoffreichem Material aus der Troposphäre in die Stratosphäre durch Prozesse wie tropische Konvektion gefolgt von weiterer Anhebung durch die Brewer-Dobson-Zirkulation, Zyklonogenese, warm conveyor belts, Tropopausenfaltung oder isentropen Transport erfolgen.

Die Beschreibung der in den folgenden Abschnitten diskutierten quellenspezifischen Partikelcharakteristika erfolgt an Partikeln, die nahe an ihrer Emissionsquelle gesammelt wurden. Partikel, die in der polaren Stratosphäre gesammelt wurden, können ihre Eigenschaften während ihrer atmosphärischen Lebensdauer allerdings ändern. Trotz Allem ist die Ordnung von kohlenstoffreichem Material ein irreversibler Prozess, der immer nur zu einem Grad höherer Ordnung führen kann (Diessel et al., 1978; Itaya, 1981; Pesquera und Velasco,

1988). Da die meisten refraktären Kohlenstoffpartikel dieser Studie keine oder nur eine geringe Ordnung besitzen, kann daraus geschlossen werden, dass eine Änderung der Nanostruktur während ihrer atmosphärischen Lebensdauer nicht stattfand. Weiterhin werden in verschiedenen elektronenmikroskopischen Studien Rußpartikel in der Stratosphäre beschrieben (Pueschel et al., 1992, 1997; Sheridan et al., 1994; Strawa et al., 1999; Ebert et al., 2016). Daraus kann geschlossen werden, dass Rußpartikel, die einmal in die Stratosphäre injiziert wurden, ihre charakteristische Nanostruktur unter stratosphärischen Bedingungen nicht verändern.

Flugzeugabgase

Flugzeuge, insbesondere solche, die in großen Höhen nahe der Pole fliegen, können aufgrund der dort niedrigen Tropopausenhöhe signifikant zur stratosphärischen Partikelbelastung beitragen. In der Literatur wird Ruß als Hauptkomponente des partikulären Flugzeugabgases beschrieben (Twohy und Gandrud, 1998; Popovitcheva et al., 2000; Smekens et al., 2005; Vander Wal et al., 2010; Liati et al., 2014). Wie bereits in Tabelle 3.7 beschrieben, besteht der für Flugzeugabgase charakteristische Ruß aus 10 – 50 nm großen Primärpartikeln. Diese wiederum formen Aggregate mit Durchmessern von circa 450 nm (Twohy und Gandrud, 1998; Popovitcheva et al., 2000; Smekens et al., 2005; Liati et al., 2014). Die Nanostruktur der Primärpartikel variiert von einer Zwiebelschalenstruktur mit partieller Ordnung (Popovitcheva et al., 2000; Vander Wal et al., 2010) bis zu vollkommen amorph (Twohy und Gandrud, 1998). Der mittlere Netzebenenabstand der teilweise geordneten Primärpartikel variiert zwischen 0.36 und 0.41 (Vander Wal et al., 2010; Liati et al., 2014). Ein O/C-Verhältnis von 0.32 wurde beispielsweise von Vander Wal et al. (2010) berichtet. In den Rußpartikeln wurden in zahlreichen Publikationen die Elemente S, Na, N, Zn, Ba, Cl, K, Fe und Si in Spuren gemessen (Vander Wal et al., 2010; Mazaheri et al., 2013). Neben Rußagglomeraten hat Mazaheri et al. (2013) einzelne Kohlenstoffkugeln im Flugzeugabgas gefunden. Die Partikel haben Durchmesser von 5-100 nm; der Median beträgt 35.4 nm. Neben C enthalten die Partikel Spuren von O, S, Cl, K, Fe und Si (gemessen mittels TEM-EDX und Proton Induced X-ray Emission; PIXE). Basierend auf den beschriebenen Charakteristika des partikulären Bestandes von Flugzeugabgasen (Primärpartikelgröße, Nanostruktur, O/C-Verhältnis, Neben- und Spurenelemente), kann aufgrund der Verschiedenheit zu den Partikeln der vorliegenden Studie, Flugzeugabgas als Quelle für die refraktären Kohlenstoffpartikel ausgeschlossen werden. Der Ausschluss betrifft sowohl Rußpartikel als auch die von Mazaheri et al. (2013) beschriebenen Kohlenstoffkugeln.

Tabelle 3.7: Charakteristika kohlenstoffreicher Partikel verschiedener Quellen.

| Quelle | Flugzeug- emissionen | Extra- terrestrisch [#] | Raketen- abgase* | Vulkanis- mus | Biomasse- verbrennung | Holzver- brennung | Kohlever- brennung | Diesel- motoren | Schiffs- abgase |
|--|--|--|---------------------------------------|---|--|---|---|---|---|
| Nebenelemente (C ist Haupt- element) | | N, S, O | - | S | O: K-salze in Partikeln; R: intern gemischt mit K- und S-reichen Partikeln T: O | | R: Einschlüsse mit Mg, Ca, Sr, Ba, Na H: Ti, O, Al, Fe, Ca | O, S, Zn, N | R: O H: S, V O: O, S, V |
| Spuren- elemente | R: S, Na, N, Zn, Ba, Cl, K, Fe und Si K: O, S, Cl, K, Fe und Si | Cl | - | Si, Fe | T: K, S, Cl, Si O: O | R: O, Na, Si, S, Cl, K und Ca | - | - | R: V, S, Cl, Ca, Si H: Ni, Ca, Fe O: Si Cu, Zn |
| Größe der Aggregate | R: 0.1-0.5 μm K: 5-10 nm | Bis zu mehrere μm in Abhängigkeit von Morphologie | - | $D_{\text{mob}}=0.26$ μm , O: sub- μm | 0.1-3.5 μm | C: 0.05-0.6 μm R: 0.1- mehrere μm | 0.1-1 μm | 0.15-0.45 μm | 0.1- mehrere μm |
| Größe der Primär- partikel | R: 10-50 nm | 2 nm - 1 μm | - | | R: 10-100 nm | R: 20-80 nm T: 30-600 nm | R: 10-50 nm | 5-50 nm | R: 20-60 nm C: 0.2-1 μm O: keine bestimmte Morphologie |
| Morphologie | R: Agglomerate mit Ketten- struktur | Schwammig, glatt, vesikulär; gefüllte und hohle Nanokugeln, Nanoröhren, unebene Oberflächen, kugelförmig bis tafelig; bänderartig, ohne Besonderheiten | Abrieb- Produkte / Fragmente | | R: Agglomerate mit Ketten- struktur; T: sphärisch; O: unregel- mäßig | R: Agglomerate mit Ketten- struktur, Oberfläche: glatt bis grobkörnig T: sphärisch | R: Agglomerate mit Ketten- struktur | R: Agglomerate mit Ketten- struktur | R: Agglomerate mit Ketten- struktur H: sphärisch, tw. mit Mineralkörnern O: - |

| | | | | | | | | | |
|--|---|--|--|--|---|--|--|--|--|
| Nanostruktur | Gut geordnet bis amorph; Netzebenenabstand: 0.36-0.41 nm | Amorph bis geringfügig graphitisiert, Zwiebschalenstruktur, amorphe Körner, Graphit-Netzebenenabstand: 0.34-0.36 nm, Fullerenstruktur, Nanokügelchen | Schlecht graphitisiert | | R: Zwiebschalenstruktur Graphit Netzebenenabstand: 0.133-0.137 nm,; T: amorph; O: amorph | R: Zwiebschalenstruktur; geringfügig geordnet; amorph T: amorph | R: Zwiebschalenstruktur | Amorph bis gut geordnet; Netzebenenabstand: 0.3-0.48 nm | R: Zwiebschalenstruktur, Netzebenenabstand: 0.38-0.42 nm; H: graphitische Bereiche O: amorph |
| O/C Verhältnis | 0.32 | - | | | - | - | | 0.05-0.08 | - |
| Relatives Auftreten C-reicher Partikel | 5-25% relative Häufigkeit | 16 von 71 Partikeln | 7% der Fragmentpartikel, 17% aller Partikel | 21% | 1% der Masse aller Partikel | R: 98-99% | <1 µm: 9 - 85% relative Häufigkeit | Mehrheit der Partikel | 39-68% relative Häufigkeit |
| Referenzen | Twohy & Gandrud (1998) Popovicheva et al. (2000) Smekens et al. (2005) Vander Wal et al. (2010) Mazaheri et al. (2013) Liati et al. (2014) | Matrajt et al. (2012) Garvie & Buseck (2004) Aoki und Akai (2008) Garvie (2006) Garvie et al. (2008) Harris et al. (2000) | Zolensky et al. (1989) Cziczo et al. (2002) | Martinsson et al. (2009) Schmale et al. (2010) Andersson et al. (2013) Carn et al. (2011) | Echalar et al. (1998) Pósfai et al. (2003) Kis et al. (2006) Li et al. (2009) Vander Wal et al. (2010) | Smekens et al. (2005) Kocbach et al. (2005) Torvela et al. (2014) Tumolva et al. (2010) | Chen et al. (2004) Chen et al. (2005) | Vander Wal et al. (2010) Wentzel et al. (2003) Song et al. (2004) Smekens et al. (2005) Li et al. (2011) Weinbruch et al. (2016) Tumolva et al. (2010) | Popovicheva et al. (2012) Lieke et al. (2013) |

*nur wenige Informationen über kohlenstoffreiche Raketenabgase in der Literatur, #verschiedene Partikel mit unterschiedlichen Morphologien, Größen und Nanostrukturen.

R: Ruß; **T:** Tarballs, **O:** organisch, **H:** Holzkohle, **C:** kohlenstoffreich

Extraterrestrische Partikel

Täglich werden circa 5-270 t extraterrestrisches Material in die Stratosphäre eingetragen (Plane, 2012). Es wird angenommen, dass extraterrestrisches Material die Hauptquelle für refraktäre stratosphärische Partikel darstellt (Murphy et al., 1998; 2007a). Kohlenstoffhaltiges Material wird sowohl als Bestandteil von Chondriten (dominante meteorische Fraktion) als auch IDPs beschrieben.

Unterschiedliche kohlenstoffreiche Bestandteile von Chondriten sind bisher in der Literatur beschrieben. Dazu zählen insbesondere „nanometer-sized carbon rich flakes“, „spheres“, „tubes“ und „hollow carbon-rich nanospheres“ (Garvie and Buseck, 2004; Garvie, 2006; Garvie et al., 2008). Die meisten kohlenstoffreichen Nanokugeln sind amorph. Außer C wurden nur noch die Elemente S, N und O beobachtet. Kohlenstoffreiches Material in Chondriten wurde auch von Aoki und Akai (2008) gefunden. Die Autoren beschreiben geringe Gehalte des Elementes Cl in einigen dieser Partikel. Das Vorkommen des Elements Cl wurde allerdings in der vorliegenden Studie nicht detektiert. Weder die Morphologie noch die Form („bänderartig“, „rundliche Kugeln“, „konzentrische Kugeln“ oder „ohne Besonderheiten“) oder chemische Zusammensetzung der Partikel von Aoki und Akai (2008) stimmt mit denen der refraktären Kohlenstoffpartikel („unregelmäßig geformte, rundliche Gebilde“) dieser Studie überein. Kohlenstoff-Nanopartikel mit Durchmessern von 2-10 nm wurden auch in kohlenstoffreichem Material, das aus dem Allende Chondrit isoliert wurde, nachgewiesen (Harris et al., 2000). Charakteristisch für diese Partikel sind entweder eine einzelne oder mehrere äußere Hüllen, die sie umgeben. Abbildungen dieser Partikel werden in der Publikation allerdings nicht gezeigt. Daher ist ein Vergleich zu den Partikeln der vorliegenden Studie schwierig. Weiterhin fanden die Autoren kein weiteres Element in den Partikeln außer C, während die meisten der Partikel dieser Studie als Nebenbestandteil Fe, Cr und/oder Ni enthalten.

Des Weiteren wurde kohlenstoffreiches Material in IDPs nachgewiesen (Matrajt et al., 2012). Einige der beschriebenen Partikel sind sowohl in Größe, Morphologie als auch der Nanostruktur ähnlich den Partikeln dieser Studie. Allerdings wurden von Matrajt et al., 2012 keine Nebenbestandteile gemessen. Daher kann dieser Parameter nicht verglichen werden.

Basierend auf den beschriebenen Ergebnissen kann resümiert werden, dass die kohlenstoffreichen Komponenten, die in Chondriten beobachtet wurden, sich in der chemischen Zusammensetzung von den meisten Partikeln der vorliegenden Studie unterscheiden. Kohlenstoffreiches Material aus IDPs kann als Quelle für die refraktären Kohlenstoffpartikel dieser Studie nicht ausgeschlossen werden, da das Auftreten von Nebenbestandteilen nicht untersucht wurde. Falls die Partikel tatsächlich von extraterrestrischem Material stammen

sollten, würde man allerdings auch das Auftreten Mg-reicher Silikate erwarten, was in dieser Arbeit nicht der Fall war. Weiterhin kann das Auftreten der Elemente Fe, Cr und Ni in geringen Konzentrationen in den refraktären Kohlenstoffpartikeln als Hinweis auf eine anthropogene Quelle angesehen werden. Diese Interpretation wird durch die Tatsache, dass die durchschnittlichen atomaren Verhältnisse der drei genannten Elemente ($\text{Cr/Fe} = 0.249$, $\text{Ni/Fe} = 0.167$, $\text{Cr/Ni} = 1.145$) sich signifikant von denen kosmischer Verhältnisse ($\text{Cr/Fe} = 0.015$, $\text{Ni/Fe} = 0.056$, $\text{Cr/Ni} = 0.278$; Palme und Jones, 2005) unterscheiden, gestützt.

Die chemische Zusammensetzung extraterrestrischen Materials kann durch Reibungswärme während des Eintritts in die Atmosphäre stark fraktioniert werden (z.B. Carrillo-Sánchez et al., 2016; Gómez-Martin et al., 2017). Die während des Eintritts in die Atmosphäre ablaufenden Prozesse beinhalten Ablation durch Zerstäubung und thermische Evaporation sowie Fragmentation. Partikel, die Produkte der meteorischen Ablation darstellen sind zumeist Eisen, Glas oder silikatische Kugeln (z.B. Blanchard et al., 1980; Murell et al., 1980). Nach bestem Wissensstand wurden refraktäre Kohlenstoffpartikel, die der meteorischen Ablation und Fragmentation entstammen bisher nicht in der Literatur beschrieben. Es ist trotzdem denkbar, dass solche Partikel von kohlenstoffreichem Material aus Meteoriten oder IDPs entstammt. Die beobachteten nicht-chondritischen Elementverhältnisse der Nebenelemente Fe, Cr und Ni widersprechen solch einer Herkunft nicht, da die Volatilität dieser Elemente stark von den Mineralen, in denen sie enthalten sind, abhängt. Extraterrestrisches Fe tritt hauptsächlich in metallischer Form, als Silikat oder Oxid, Ni als Metall auf (Papike, 1998). Cr erscheint als Oxid, Sulfid oder Nitrid oder als Nebenbestandteil in Metallen und Silikaten (Bunch und Olsen, 1975). In Abhängigkeit von der relativen Häufigkeit der verschiedenen Mineralphasen, kann von einer substanziellen Fraktionierung von den genannten Elementen während des Evaporationsprozesses ausgegangen werden (Floss et al., 1996). Es kann resümiert werden, dass meteorische Ablations- und Fragmentationspartikel eine potenzielle Quelle der in dieser Studie gefundenen Partikel darstellen.

Raketenabgase und Abriebpartikel

Auch Raketenabgase stellen eine mögliche Quelle für stratosphärische Partikel dar. Literatur über Partikel, die von Raketen emittiert wurden, ist allerdings rar (z.B. Zolensky et al., 1989). Weiterhin gibt es – nach bestem Wissen – keine wissenschaftliche Publikation, die mittels Elektronenmikroskopie untersuchte kohlenstoffreiche Partikel aus Raketenemissionen beschreibt. Nach Ross und Sheaffer (2014) gibt es fünf verschiedene Antriebsmöglichkeiten für Raketen, die alle eine unterschiedliche Kombination von Brennstoffen und Oxidationsmitteln nutzen: $\text{O}_2/\text{Kerosin}$, O_2/H_2 , $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{Al}$, $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ und $\text{N}_2\text{O}/\text{feste}$

Kohlenwasserstoffverbindungen. Da Feststoffraketen einzig charakteristische Al_2O_3 Kugeln emittieren (Strand et al., 1981; Zolensky et al., 1989; Cofer III et al., 1991), können diese als Quelle für die refraktären Kohlenstoffpartikel ausgeschlossen werden. Beim Treibstoff von Kohlenwasserstoffraketen handelt es sich entweder um Kerosin oder Syntin. Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese Raketen Ruß emittieren. So wurden Rußpartikel beispielsweise in einer Aerosol-Wolke in einer Höhe von 20 km gefunden und stammen vermutlich von einer Antriebsrakete einer russischen Soyuz-Kapsel (Newman et al., 2001). Die Rußpartikel stellten circa $\frac{1}{4}$ der absoluten Partikelanzahl dar, bei dem restlichen Material handelt es sich um volatile Sulfatpartikel. Auch Cziczo et al. (2002) beschreiben das Auftreten von kohlenstoffreichem Material im Abgas von Raketen. Im Abgas einer Athena II-Rakete waren 17% der Anzahl der analysierten Partikel kohlenstoffreich (Cziczo et al., 2002). Prinzipiell ist es möglich, dass die in dieser Studie gefundenen refraktären Kohlenstoffpartikel von Raketenabgasen stammen. Dies könnte auch das Auftreten der Spurenelemente Fe, Cr und Ni, die beispielsweise von Raketenabrieb stammen könnten, erklären. Da kohlenstoffreiche Raketenabgase bisher noch nicht mittels elektronenmikroskopischen Techniken untersucht wurden, ist ein direkter Vergleich und damit eine finale Interpretation nicht möglich. Aus diesem Grund können Raketenabgase oder Abriebpartikel als Quelle für die refraktären Kohlenstoffpartikel nicht ausgeschlossen werden.

Vulkanische Emissionen

Generell werden vulkanische Emissionen nicht mit kohlenstoffreichem Material in Verbindung gebracht. Allerdings wurde kohlenstoffreiches Material in Proben der Kasatochi- (Alaska, 2008), Sarychev- (Russland, 2009) sowie Eyafjallajökull- (Island, 2010) Eruptionen (Martinsson et al., 2009; Schmale et al.; 2010; Andersson et al., 2013) beobachtet. Dieses stammt vermutlich aus einem Luftpaket, das mit kohlenstoffreichem Material angereichert war und dann in die vulkanische Wolke eingemischt wurde. Die kohlenstoffhaltige Massenfraktion zweier Vulkanausbrüche in Ecuador und Kolumbien lag bei 19-38% (gemessen mit MS; Carn et al., 2011) aller Partikel. Intern gemischte Schwefel-Kohlenstoffpartikel traten hauptsächlich im Größendurchmesserbereich $\leq 0.9 \mu\text{m}$ auf.

Im Zeitraum von einem Jahr vor der Sammlung der SOLVE-Kampagne wurde nur eine vulkanische Eruptionen mit einem $\text{VEI} \geq 4$ (Volcanic Explosivity Index) registriert, die des Shiveluch (Russland) am 15. August 1999 (NOAA, 2017). Die Aschewolke erreichte eine Höhe von 7 km oberhalb des Meeresspiegels (Russia IC, 2017). Aus diesem Grund ist nicht davon auszugehen, dass eine signifikant große Menge vulkanischen Materials in die Stratosphäre

eingemischt wurde. Zudem emittieren Vulkane hauptsächlich große Mengen silikatreicher Partikel, die in dieser Studie nicht beobachtet wurden.

Biomasseverbrennung

Eine weitere Quelle für Kohlenstoffpartikel in der Stratosphäre ist Biomasseverbrennung (englisch: biomass burning, BB). Biomassenverbrennungspartikel können entweder durch die Brewer-Dobson Zirkulation oder den Pyrokonvektischen Effekt (Fromm et al., 2000; Jost et al., 2004) in die Stratosphäre gelangen. In der Literatur werden drei verschiedene Arten von kohlenstoffreichen BB-Partikeln beschrieben (z.B. Pósfai et al., 2003; 2004; Kis et al., 2006; Li und Shao, 2009): organische Partikel mit anorganischen Einschlüssen, „tarballs“ und Ruß. Organische Partikel (deren Morphologie nicht beschrieben wurde) enthalten C und Spuren von O. Die Partikel sind bei Messungen mit dem Elektronenstrahl stabil. Weiterhin zeigen die Partikel nicht die typische Mikrostruktur von Ruß. Die anorganischen Einschlüsse bestehen aus KCl oder K_2SO_4 . „Tarballs“ haben eine charakteristische sphärische Form und bestehen hauptsächlich aus C und O. Weiterhin enthalten sie geringe Mengen an K, S, Cl und Si. Ruß besteht aus kettenartigen Agglomeraten aus Primärpartikeln (10 – 100 nm), die eine charakteristische Zwiebelschalenstruktur vorweisen (Netzebenenabstand 0.133 – 0.137 nm). Da die refraktären Kohlenstoffpartikel dieser Studie nicht die typischen Charakteristika für kohlenstoffreiche BB-Partikel zeigen, kann dies als Quelle ausgeschlossen werden.

Zusammenfassung der wahrscheinlichsten Quellen

Die wahrscheinlichsten Quellen für die in dieser Studie gefundenen refraktären Kohlenstoffpartikel sind kohlenstoffreiches Material von IDPs und extraterrestrische Partikel. Raketenabgase können als potenzielle Quelle nicht ausgeschlossen werden. Für diese Quellen sind die Transportmechanismen in die Stratosphäre gut bekannt (siehe 2.2.3). Zu den genannten potenziellen Quellen gibt es noch weitere, die kohlenstoffreiche Partikel hauptsächlich oberflächennah terrestrisch emittieren. Ein effektiver Transportweg dieser Partikel in die Stratosphäre ist bis auf die Möglichkeit zum Aufwärtstransport durch die Asiatische Monsun Antizyklone, eher unwahrscheinlich. Diese Quellen sollen der Vollständigkeit halber aber trotzdem diskutiert werden, da sie auf globaler Ebene die Hauptquellen von kohlenstoffreichem Material in der unteren Atmosphäre darstellen.

Holzverbrennung

Die Hauptkomponente der Abgase, die bei Holzverbrennung entsteht ist Ruß. Ähnlich wie bei Verbrennung von Biomasse, besteht Ruß aus der Holzverbrennung aus Agglomeraten von sphärischen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 20 – 80 nm. Die Primärpartikel

besitzen eine zwiebelschalenartige Nanostruktur (Kocbach et al., 2005; Torvela et al., 2014, Tumolva et al., 2010). Einige der Primärpartikel sind amorph (Tumolva et al., 2010). Manche Partikel sind mit einem Oberflächenfilm benetzt, der sich unter dem Elektronenstrahl verflüchtigt (Torvela et al., 2014). Neben Kohlenstoff als Hauptkomponente treten O, Na, Si, S, Cl, K und Ca als Spurenelemente auf (Kocbach et al., 2005; Tumolva et al., 2010). Weiterhin wurde partikuläres organisches Material (englisch: particulate organic matter (POM)) als Rückstand von Holzkohleverbrennung beschrieben (Torvela et al., 2014). POM-Partikel wurden in anderer Literatur auch als „tarballs“ beschrieben (Pósfai et al., 2003). Die Partikel haben eine sphärische Morphologie. Der Durchmesser variiert zwischen 30 – 600 nm. Verglichen mit den oben beschriebenen Eigenschaften, unterscheiden sich sowohl Ruß als auch POM von den refraktären Kohlenstoffpartikeln dieser Studie. Daher kann Holzverbrennung als Quelle der Partikel ausgeschlossen werden.

Kohleverbrennung

Es gibt verschiedene kohlenstoffreiche Partikel, die von der Kohleverbrennung stammen. Am häufigsten tritt Ruß auf. Charakteristisch sind Primärpartikel mit einem Durchmesser von 10 – 50 nm, die Agglomerate von 0.1 – 1 µm formen. Die Primärpartikel haben eine Zwiebelschalenstruktur (Chen et al., 2004; 2005). Einige Rußagglomerate enthalten anorganische Einschlüsse oder zeigen anorganische Partikel auf ihrer Oberfläche, die Mg, Ca, Sr, Ba oder Na enthalten. Weiterhin wurden Holzkohlepartikel extern gemischt mit ultrafeinen Ti-Oxidpartikeln von Chen et al., 2005 beobachtet. Gelegentlich waren ultrafeine Ti, Al, Fe und Ca-Partikel in größeren Holzkohlepartikeln eingeschlossen. Geradlinige oder gebogene graphitische Fasern treten gelegentlich auf. Es kann resümiert werden, dass sich sowohl Rußagglomerate als auch graphitische Fasern definitiv von den Partikeln dieser Studie unterscheiden. Da in der Publikation von Chen et al., 2005 leider keine Aufnahmen der Holzkohlepartikel gezeigt werden, können diese nicht mit den Partikeln der vorliegenden Studie verglichen werden. Trotzdem wird Holzkohleverbrennung als unwahrscheinliche Quelle für die refraktären Kohlenstoffpartikel angesehen.

Dieselmotoren

Dieselmotoren sind eine weitere wichtige Quelle für kohlenstoffreiche Partikel. Bei der Dieselverbrennung werden hauptsächlich Rußpartikel emittiert. Diese bestehen aus sphärischen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 5 – 50 nm und weisen eine zwiebelschalenförmige Nanostruktur auf (e.g., Tumolva et al., 2010; Wentzel et al., 2003; Li et al., 2011; Song, 2004; Weinbruch et al., 2016). Der Netzebenenabstand der Primärpartikel variiert zwischen 0.31 – 0.48 nm (Vander Wal et al., 2010; Li et al., 2011; Weinbruch et al.,

2016). Ein Intensitäts-Elementverhältnis von O/C von 0.05 – 0.08 wurde von Weinbruch et al., 2016 ermittelt. Im Vergleich zu den Partikeln dieser Studie unterscheiden sich die Partikel von Diesellabgasen signifikant in chemischer Zusammensetzung, Mikrostruktur, Morphologie und primärer Partikelgröße. Daher können Abgase von Dieselmotoren als Quelle ausgeschlossen werden.

Schiffsemissionen

Emissionen von Schiffen sind durch das Auftreten von Rußagglomeraten (Popovicheva et al., 2012; Lieke et al., 2013) charakterisiert. Die Chemische Zusammensetzung wird von C und O dominiert. Gelegentlich werden geringe Gehalte (< 1 wt%) der Elemente V, S, Cl, Ca und Si beschrieben (Popovicheva et al., 2012). Weiterhin sind sphärische Kohlepartikel mit Durchmessern von 0.2 – 1 µm typisch für Schiffsemissionen (Popovicheva et al., 2012). Die Morphologie dieser Partikel, sichtbar in SEM-Bildern, unterscheidet sich von den Partikeln aus dieser Studie. Amorphes, kohlenstoffreiches Material, das den Hohlraum größerer Rußaggregate füllt, wird von Lieke et al., 2013 beschrieben. Generell unterscheiden sich die beschriebenen Merkmale von Schiffsemissionen signifikant von denen der vorliegenden Studie. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass Schiffsemissionen als Quelle für die refraktären Kohlenstoffpartikel ausgeschlossen werden können.

4. Sammlung Stratosphärischer Partikel während des Balloon EXperiments for University Students (BEXUS)

Im Rahmen des BEXUS Programmes (Balloon EXperiments for University Students), initiiert vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) und dem Swedish National Space Board (SNSB), ergab sich die Möglichkeit, stratosphärische Aerosolpartikel an Bord eines Ballons in der arktischen Stratosphäre zu sammeln. Nach erfolgreicher Aufnahme in das Programm wurde im Zeitraum von Januar bis Oktober 2015 der Aufbau des Experiments COSPA (COLlection of Stratospheric PARTicles) geplant, getestet und gebaut. Die Kampagne fand im Zeitraum vom 2. bis 12. Oktober 2015 auf dem Gelände des ESRANGE (European Space and Sounding Rocket RANGe) Space Center, außerhalb der Stadt Kiruna in Schweden gelegen, statt. Die Sammlung erfolgte während eines einzelnen Fluges am 10. Oktober. Neben COSPA waren noch zwei weitere Experimente auf dem Ballon installiert: HACORD (High Altitude COsmic Ray Detector) und CPT-SCOPE (Cosmic Particle Telescope). Mit HACORD wurden der Fluss und die winkelabhängige Verteilung der kosmischen Strahlung in unterschiedlichen Höhen gemessen. Das Experiment CPT-SCOPE hatte zum Ziel subatomare Partikel in der Stratosphäre zu messen. An Bord von COSPA wurden die zu untersuchenden Partikel mit Hilfe des Multi Micro INertial Impaktors (MINI) gesammelt. Ziel des COSPA-Experimentes war eine präzise Charakterisierung der refraktären und volatilen Partikel in Bezug auf Chemie, Morphologie und Mischungszustand mittels TEM/SEM und EDX, um die Quelle der gesammelten Partikel identifizieren zu können.

4.1. Aufbau des Experiments

In diesem Kapitel sollen sowohl der Aufbau des Experimentes als auch die Verbindung mit der Gondel, an der das Experiment befestigt war, näher beschrieben werden.

4.1.1. Mechanischer Aufbau

Die Planung und der Bau der Befestigung eines Experiments sind elementar, da diese den sicheren Transport in die Stratosphäre und wieder zurück zum Boden gewährleisten muss. Daher wurden für diesen Zweck Bosch-Rexroth®-Profile ausgewählt, die zu einem quaderförmigen Aufbau zusammengesetzt wurden. Tabelle 4.1 zeigt die Masse und Dimensionen des Experimentes.

Tabelle 4.1: Dimensionen und Masse des Experimentes.

| | |
|-------------------------------|------------------|
| Gesamtmasse des Experimentes | 7,5 kg |
| Dimensionen (in m) | 0,38 x 0,3 x 0,3 |
| Bodenfläche (m ²) | 0,114 |
| Volumen (m ³) | 0.0342 |

Sowohl am Boden als auch an einer Seite wurden Aluminiumplatten angebracht, um die verschiedenen Komponenten fixieren zu können (Abbildung 4.1). Der COSPA-Experimentaufbau wurde über Gummipuffer, die Erschütterungen abfedern, an Aluminiumprofilen in der Gondel befestigt.

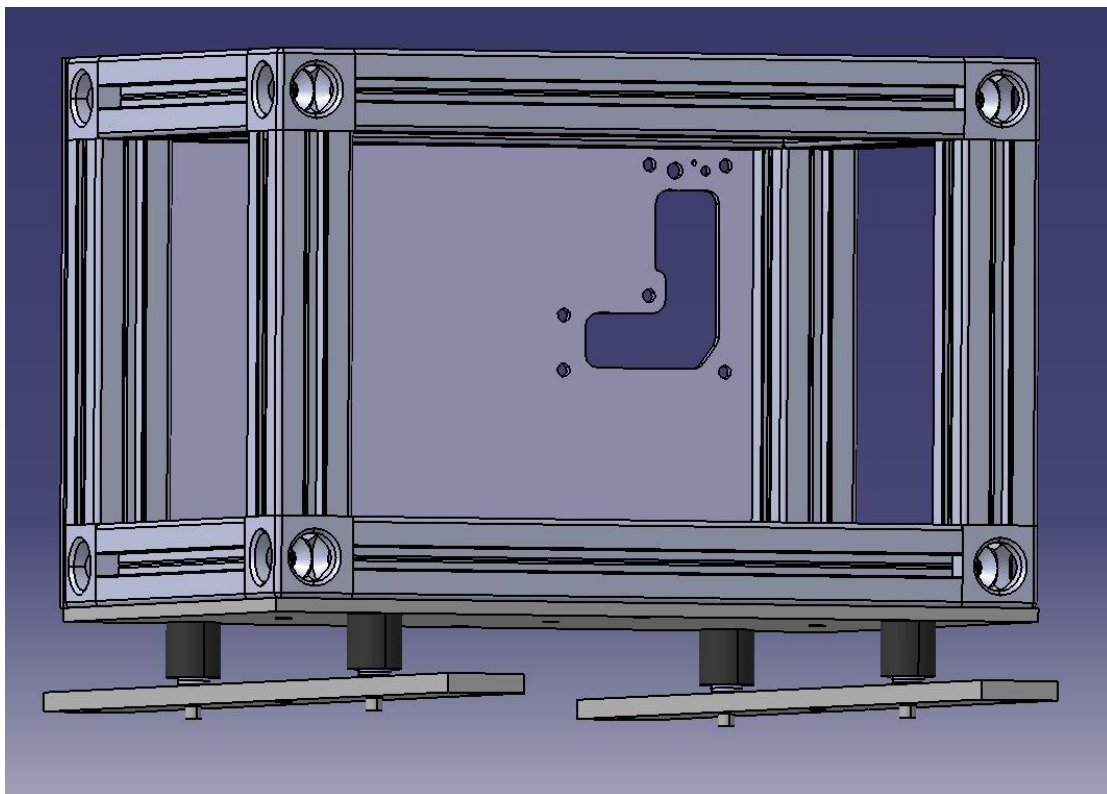


Abbildung 4.1: CAD-Zeichnung des Mechanischen Aufbaus des Experiments. Bosch-Rexroth®-Profile bilden einen Quader. Das Gestänge ist an den Ecken durch Würfel verbunden. Die Bodenplatte besteht aus Aluminium, ebenso eine Seitenplatte, die zusätzlich Aussparungen für die Befestigung unterschiedlicher Komponenten enthält. Zur Verbindung mit der Gondel werden an der Unterseite der Bodenplatte Gummipuffer angebracht, um das Experiment gegen Erschütterungen abzufedern. Die Befestigung an der Gondel erfolgt über zwei weitere schmale Aluminiumprofile.

4.1.2. Thermisches Design

Es ist wichtig alle thermisch sensiblen Komponenten des Experimentes vor den extrem niedrigen Temperaturen in der Stratosphäre zu schützen, um eine problemlose Durchführung des Experimentes zu gewährleisten. Das thermische Design des Experimentes sollte so geplant und getestet werden, dass ein Überhitzen einzelner Komponenten ausgeschlossen werden kann. Dies betrifft die Elektronik des Multi MINI Impaktors, die Leiterplatte (**Printed Circuit Board**; PCB) und den Arduino Microcontroller, die für die Verteilung des Stroms und Steuerung des Experimentes zuständig sind sowie die beiden parallel laufenden Pumpen. Aufgrund der sehr niedrigen Temperaturen in der Stratosphäre (erwartet wurden maximal ca. -55°C) liegt der Schwerpunkt des thermischen Designs in der Vermeidung einer Unterkühlung und einem damit einhergehenden Ausfall sensibler Komponenten. Zu diesem Zweck wurde der gesamte experimentelle Aufbau mit 4 cm dicken schwarzen Platten aus Polyethylenschaum eingekleidet. Um thermische Brücken zu vermeiden, wurden diese mit Nygonschrauben an den Bosch-Rexroth[®]-Profilen befestigt (Abbildung 4.2).

Alle Komponenten vor ihrer Auswahl thermischen und wenn möglich auch Tests in einer Druckkammer unterzogen, um ihr reibungsloses Funktionieren unter stratosphärischen Bedingungen zu verifizieren. Die Tests sind in Kapitel 4.2 beschrieben.

Kleine Wärmebrücken innerhalb der Behausung konnten nicht vermieden werden. Dabei handelt es sich um den Ein- und Auslass für die Umgebungsluft, sowie die Stecker für die Stromversorgung und die Esrange Airborne Data **Link** (E-Link) Verbindung.

Basierend auf Messungen in der Kältekammer wurde für den Flug zusätzlich ein im Handel üblicher Taschenwärmer (gefüllt mit Natriumacetat-Trihydrat) in das Experiment gegeben. Dieser macht sich das Prinzip der latenten Wärmespeicherung zu Nutze. Der Taschenwärmer wurde aktiviert bevor die Behausung des Experimentes endgültig geschlossen wurde. Dies sollte die Auskühlung des Experimentes während der Verweildauer der Gondel auf dem „Launch Pad“ verhindern und für einen reibungslosen Start aller elektronischen Komponenten beim Start sorgen.

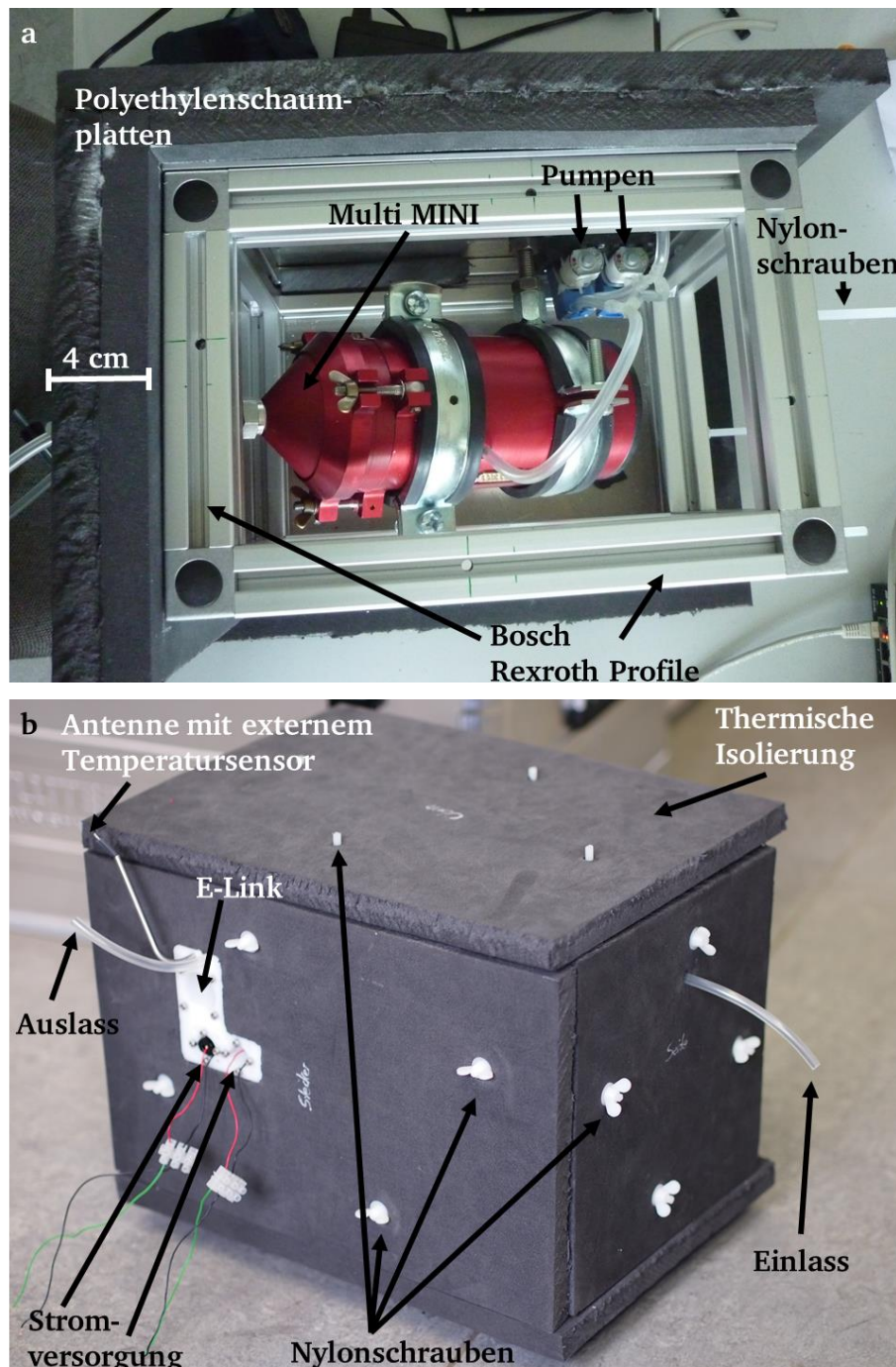


Abbildung 4.2: Thermische Isolierung mit schwarzen Platten aus Polyethylenschaum. a) offene Ansicht, b) geschlossene Ansicht (Fotos: K. Schütze). Die Isolierplatten wurden mit Nylonschrauben am Gestänge befestigt, um thermische Brücken zu verhindern. Über den Einlass, Auslass, die Stecker für die Stromversorgung und die E-Link Verbindung sind allerdings unvermeidbare thermische Brücken gegeben.

4.1.3. Stromversorgung und Datenübertragung

Stromversorgung

Die Stromversorgung des Experiments erfolgte durch zwei 28.8 V, 13 Ah Batteriepackungen, aus jeweils 8 in Serie geschalteten SAFT LSH 20 Batterien bestehen, an Board der Medium

Estrange **Gondel** (M-Egon). Der maximale Stromverbrauch der einzelnen Komponenten, basierend auf einer Experimentdauer von sieben Stunden, kann Tabelle 4.2 entnommen werden.

Datenübertragung

Die Datenübertragung von der Bodenstation zum Experiment auf dem Ballon und zurück erfolgte über eine E-Link Verbindung. Dieser arbeitet mit einem standardisierten Ethernetprotokoll. Das E-Link System besitzt sowohl eine Bodenstation als auch eine Einheit auf der Gondel M-Egon. Die Bodenstation beinhaltet eine Antenne, einen Controller für die Antenne sowie einen Monitor. Auf der Gondeleinheit befinden sich Hauptanlage, Antenne, Batterie und eine Radiofrequenzschnittstelle. Bei der Schnittstelle für die Experimente handelt es sich um ein Ethernet 10/100 Base-T-Protocol. Diese Einheit ist über einen MIL-C-26482-MS3116F-12-10P-Stecker mit dem Experiment verbunden. Das E-Link System bietet eine große Datenbandbreite mit 2 Mbps duplex nominal und einer zugeteilten IP-Adresse für jedes Experiment.

Tabelle 4.2: Stromverbrauch der einzelnen Komponenten des Experimentes.

| Komponenten | Zeit (h) | Stromstärke (V) | Spannung (A) | Leistung (W) | Σ Ah |
|-----------------------------|-------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| Ventileinheit | 7 | 24 | 0.3 | 7.2 | 2.1 |
| Pumpe 1 (max.) | 7 | 12 | 0.5 | 6 | 3.5 |
| Pumpe 2 (max.) | 7 | 12 | 0.5 | 6 | 3.5 |
| Microcontroller | 7 | 7 | 0.14 | 0.98 | 0.98 |
| Drucksensor | 7 | 3.3 | 4×10^{-6} | 1.3×10^{-5} | 2.8×10^{-5} |
| Temperatursensor (innen) | 7 | 5 | 4×10^{-3} | 0.02 | 0.028 |
| Temperatursensor (außen) | 7 | 5 | 4×10^{-3} | 0.02 | 0.028 |
| Summe | 7 | 24 (max.) | 1.44 | 20.24 | 10.16 |

4.1.4. Komponenten

Eine Übersicht über den Aufbau des Experiments ist in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 gegeben. Das Kernstück ist der Multi MINI, mit Hilfe dessen es möglich ist bis zu 12 Partikelproben gleichzeitig oder zeitversetzt auf zwei Stufen zu sammeln. Um sicherzustellen, dass immer ausreichend Umgebungsluft angesaugt werden kann, laufen während des

Experimente zwei Diaphragmapumpen gleichzeitig. Dies gewährleistet außerdem das Ansaugen der Luft für den Fall, dass eine Pumpe während der Sammlung ausfällt. Innerhalb des Experimentes sind sowohl ein Temperatur- als auch ein Drucksensor angebracht. Die Außentemperatur wird durch einen externen Temperatursensor registriert. Weiterhin gibt es zwei Verbindungen zur Stromversorgung der Gondel, über die das Experiment betrieben wird, sowie eine Verbindung zum E-Link, um eine Datenverbindung mit der Bodenstation herzustellen. Über diese können, abhängig von der Position der Gondel, während des gesamten Experimentes Befehle zum Öffnen und Schließen der Ventile gegeben werden. Zusätzlich können Temperatur und Druck innerhalb und außerhalb des Experiments überwacht werden.

Draufsicht

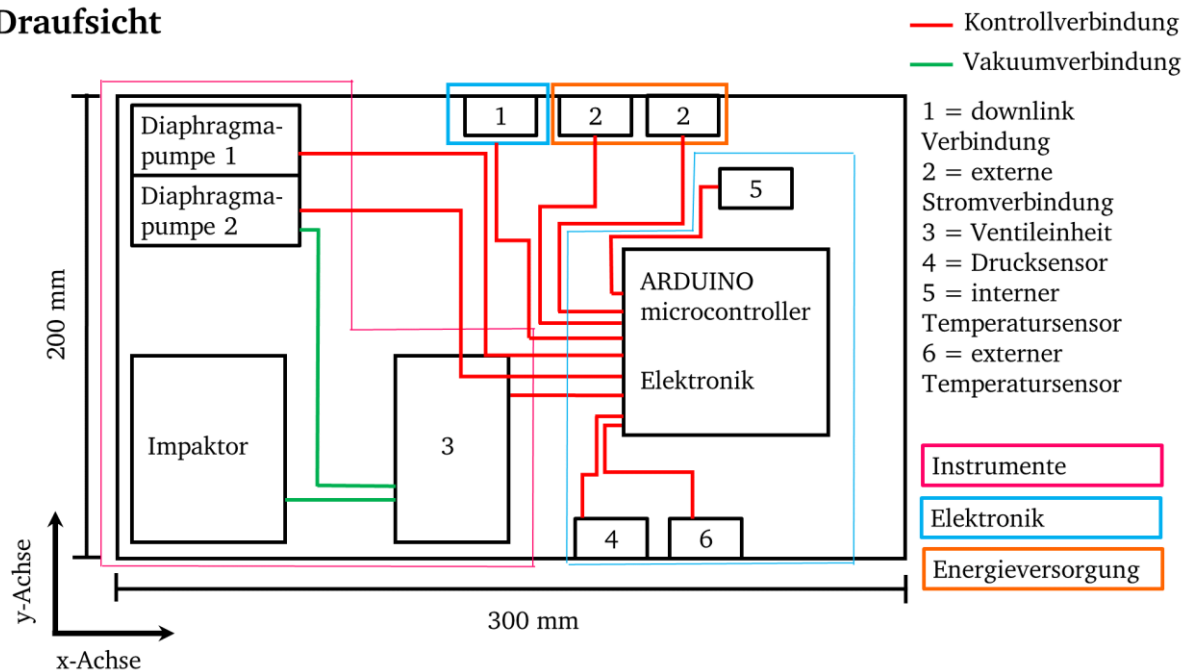


Abbildung 4.3: Übersicht des Experiments.

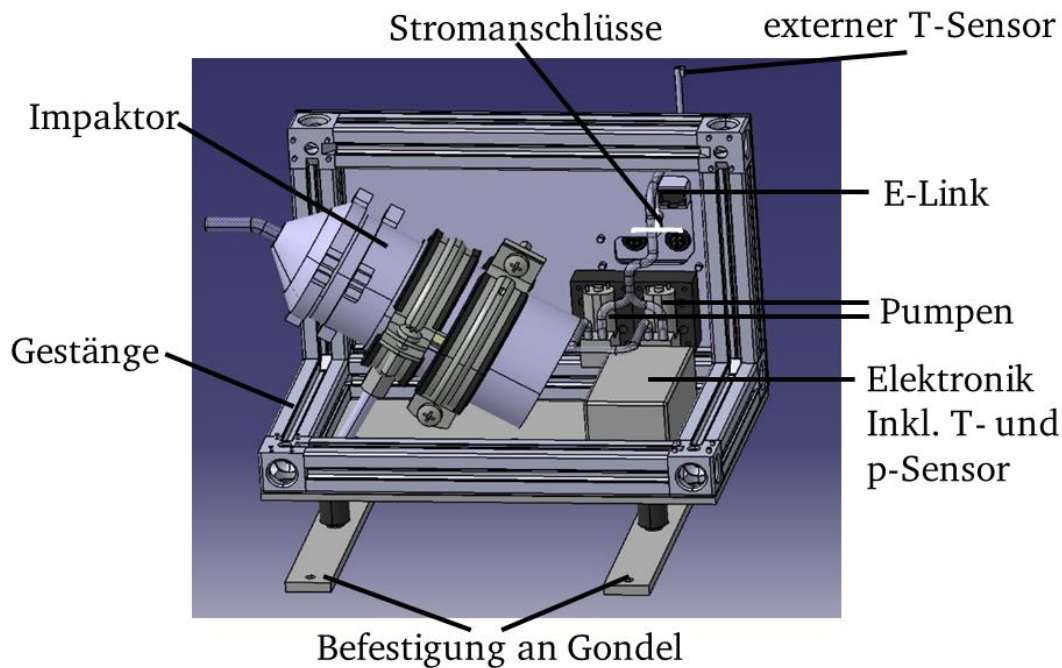


Abbildung 4.4: Die verschiedenen Komponenten des Experiments.

In den folgenden Einheiten soll auf die jeweiligen Komponenten des Experiments näher eingegangen werden.

Multi Micro Inertial Impactor

Der Multi MINI (Abbildung 4.5) setzt sich aus 12 Micro-Inertial Impaktoren zusammen. Zusätzlich ist ein Spülgang eingebaut, der es ermöglicht, die Sammelleitung mit Umgebungsluft zu spülen und somit etwaige Kontamination in der Sammelleitung zu entfernen. Jeder Impaktor besteht aus jeweils zwei Düsen mit einem Durchmesser von 0.75 mm und 0.25 mm. Der Abstand zwischen den Düsen und dem Substrat beträgt das 1,5-fache des Düsendurchmessers. Unter stratosphärischen Bedingungen betragen die cutoffs circa 400 nm für die große und 10 nm für die kleine Stufe. Für die Probenanalysen wurden Partikel auf der kleinen Stufe auf Ni-TEM-Netzen, Partikel auf der großen Stufe auf Bor-Substraten gesammelt. Die Bor-Substrate sind so gefertigt, dass ein reines Stück Bor in ein Kupfer-Einbettungsmittel gegossen wird. Weitere Details des MINI sind Kandler (2007) zu entnehmen. Den Impaktoren ist eine Ventileinheit vorgeschaltet, die eine gezielte Ansteuerung ermöglicht. Die unterschiedlichen Impaktoren können sowohl parallel als auch hintereinander aktiviert werden.

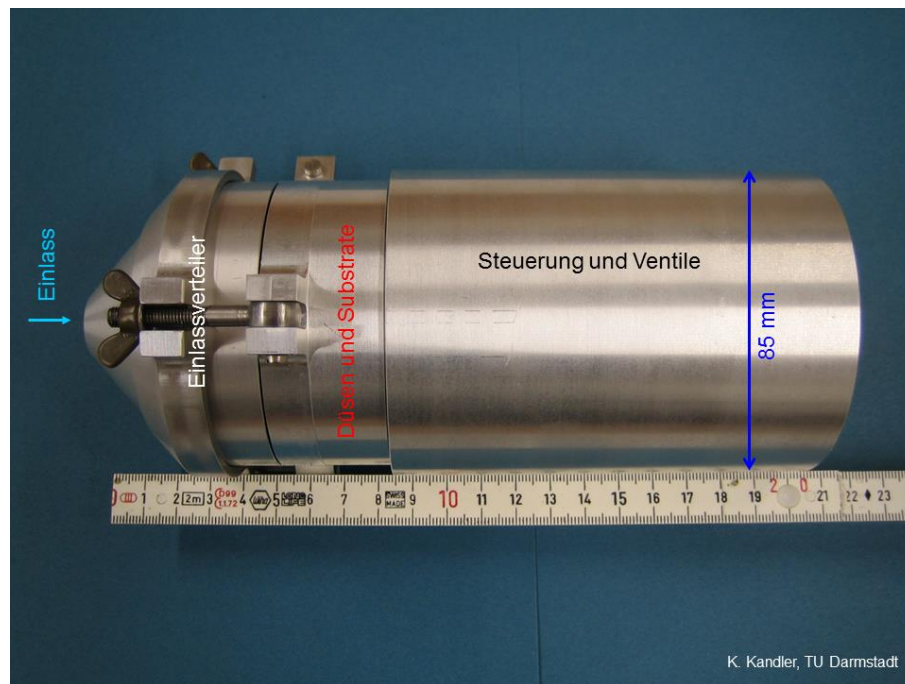


Abbildung 4.5: Übersicht des Multi MINI. Der Luftstrom gelangt über den Einlass in den Impaktor. Über den Einlassverteiler wird er dann zu einer Düse geleitet, die auf einer großen und einer kleinen Stufe mit Substraten bestückt ist. Im hinteren Teil des Impaktors befinden sich die Steuerungseinheit und die Ventile. Abbildung nach Konrad Kandler, TU Darmstadt.

Diaphragmapumpen



Abbildung 4.6: Diaphragmapumpe von Hargraves Fluidics.

Zwei parallel laufende CTS Micro Diaphragmapumpen von Hargraves Fluidics wurden genutzt, um einen Luftstrom durch den Impaktor zu erzeugen (Abbildung 4.6). Dies hat den Vorteil, dass auch bei Ausfall einer der Pumpen ein ausreichender Volumenstrom erzeugt werden kann, um Proben zu erhalten. Die Auswahl dieser Pumpen ist in ihrer geringen Größe und dem niedrigen Gewicht begründet. Aufgrund des im Datenblatt für die Anwendung angegebenen Temperatur- und Druckbereichs ($5 - 50^{\circ}\text{C}$; $\geq 677 \text{ mbar}$), wurden die Pumpen umfangreichen Tests in einer Druck- und Kältekammer unterzogen

(siehe Kapitel 4.2)

Druck- und Temperatursensoren

Zur kontinuierlichen Messung von Druck und Temperatur wurden jeweils Sensoren auf dem PCB-Bord befestigt. Die Druckmessung innerhalb des Versuchsaufbaus erfolgte mit Hilfe eines Altimeter Modules MS5607 der Firma Parallax Inc.. Ebenfalls wurde ein Temperatursensor innerhalb des Experiments platziert. Ein zweiter Temperatursensor wurde durch ein Metallröhrchen geführt und außerhalb der thermisch abgeriegelten Sammelvorrichtung

befestigt, um weitere Daten über die Außentemperatur zu erhalten. Dabei kam das High-Precision 1-Wire Digital Thermometer DS18S20 von Maxim Integrated zum Einsatz. Die Belastung unter stratosphärischen Bedingungen wurde sowohl in der Kälte- als auch der Druckkammer getestet (Kapitel 4.2).

Elektronik

Die Elektronik des Experiments besteht aus drei Einheiten: Einem PCB, einem Ethernet Shield, verantwortlich für die Ethernetverbindung zwischen Experiment und der Bodenstation, sowie dem Arduino Mega 2560 Microcontroller, über dessen Programmierung das Experiment gesteuert werden kann.

Leiterplatte

Die Verteilung des Stroms auf die verschiedenen Komponenten des Experimentes erfolgte über den Einsatz eines PCB. Dieses ist auf dem Arduino und Ethernet Shield montiert. Der Strom wird über zwei 28,8 V, 13 Ah Batterien von M-Egon zur Verfügung gestellt. Eine Übersicht über die Stromversorgung und die PCB enthaltenen Komponenten ist folgendermaßen gegeben:

- 1) Multi MINI: ein einfacher 24 V DC-DC Wandler
- 2) Pumpen: zwei 12 V DC-DC Wandler
- 3) Arduino Board und Ethernet Shield: ein 9-12 V DC-DC Wandler
- 4) Pumpen: zwei BS307 Transistorschalter
- 5) zwei Temperatursensoren (DS18S20)
- 6) ein Drucksensor (Altimeter Module MS5607)
- 7) RS-232 zu TTL Wandler MAX3232 IC
- 8) Sicherung für die Stromversorgung durch Batterien

Durch die Wandler wird der Strom von den Batterien auf die Spannung jeder einzelnen Komponente reguliert.

Hardware/Software

Die Steuerung des Multi MINI von der Bodenstation während der Sammlung erfolgte durch eine Verbindung eines Arduino MEGA 2560 Board mit einem Arduino Ethernet Shield, das die Datenverbindung ermöglichte. Beim Arduino MEGA 2560 handelt es sich um eine aus Soft- und Hardware bestehende physische Programmierplattform. Die Hardware besteht aus einem Ein-/Ausgabeboard mit einem Microcontroller sowie analogen und digitalen Ein- und Ausgängen. Die Programmierung des Arduino erfolgte über die Programmiersprache C++. Über einen

selbst entwickelten Arduino Web Server (Abbildung 4.7) erfolgte die Kommunikation mit dem Multi MINI, um die Ventile zur Sammlung während des Ballonfluges gezielt öffnen und schließen zu können. Zusätzlich ist das Ein- und Abschalten der beiden Pumpen möglich. Druck- und Temperaturwerte konnten während des Fluges in einem Intervall von 30 s beobachtet und auf einer internen Speicherkarte gesichert werden.

| | |
|--|--|
| BEXUS | |
| COSPA | |
| Pressure and Temperatures Pressure 1010.03 mbar Temperature inside Gondola: --- °C Temperature outside Gondola: --- °C | |
| Multi MINI <div style="display: flex; justify-content: center; margin-bottom: 5px;"> Erase All </div> <div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 1 ON 1 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 2 ON 2 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 3 ON 3 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 4 ON 4 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 5 ON 5 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 6 ON 6 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 7 ON 7 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 8 ON 8 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 9 ON 9 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 10 ON 10 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 11 ON 11 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 12 ON 12 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 12 ON 12 OFF </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> P ON P OFF </div> </div> | |
| Pump <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 5px;"> Turn On PUMP 1 Turn On PUMP 2 </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 5px;"> Turn Off PUMP 1 Turn Off PUMP 2 </div> <div style="display: flex; justify-content: center; margin-top: 5px;"> Refresh Page </div> | |

Abbildung 4.7: Benutzeroberfläche zur Steuerung des COSPA Experiments, bestehend aus drei Bereichen. Daten für Druck und Temperatur innerhalb und außerhalb des Versuchsaufbaus, Bereich zum Aktivieren und Deaktivieren einzelner Ventile, sowie der untere Bereich zum Ein- und Ausschalten der beiden parallel laufenden Pumpen.

4.2. Komponententests

Um zu überprüfen, ob die einzelnen Komponenten auch bei niedrigen Temperaturen (niedrigste zu erwartende Temperatur -80°C) und niedrigen Drücken (minimal 50 hPa) funktionieren, wurden insgesamt sieben Tests durchgeführt. In einer Kältekammer der Universität Mainz, Institut für Physik der Atmosphäre, im Labor „Windkanal“ konnten thermische Versuche durchgeführt werden. Hinsichtlich ihrer Beständigkeit bei niedrigen Drücken wurden der Drucksensor und die Pumpen in einer Vakuumkammer an der Technischen Universität Darmstadt im Institut für Angewandte Geowissenschaften getestet.

4.2.1. Versuche in der Kältekammer

Test der Pumpe bei Raumtemperatur

Um die Wärmeerzeugung und ein potenziell daraus resultierendes Überhitzen der Pumpe zu verhindern, wurde zu Beginn ein simpler Test bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurde ein Temperatursensor an einer laufenden Pumpe befestigt. Gleichzeitig wurde die Raumtemperatur gemessen (Abbildung 4.8). Die Messdauer betrug 355 min und lag somit oberhalb der mindestens erforderlichen Zeit zur Sammlung von ausreichend partikulärem Material in der Stratosphäre.

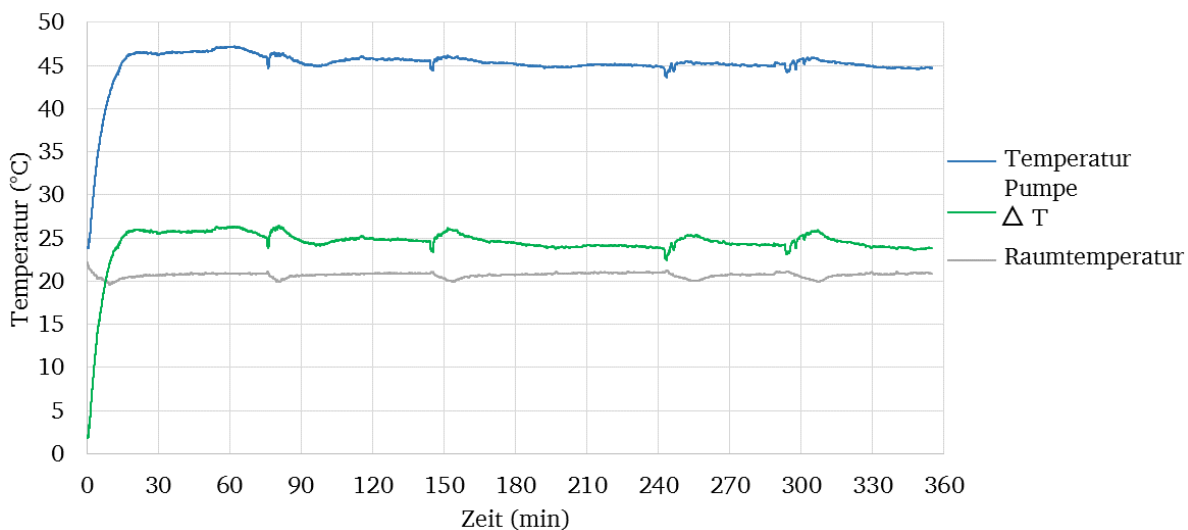


Abbildung 4.8: Zeitreihe der Betriebstemperatur der Pumpe bei Raumtemperatur.

Die Raumtemperatur betrug zu Beginn 22°C, die Temperatur an der Pumpe 24°C. Die Temperatur der Luft schwankte während des gesamten Experimentes nur geringfügig zwischen 20 und 22°C. Die Temperatur der Pumpe erreichte nach 23 Minuten ein Plateau bei ca. 47°C. Die höchste gemessene Temperatur betrug 47°C, und somit 25°C oberhalb der Raumtemperatur. Geringe Temperatureinbrüche sowohl der Raumtemperatur

als auch an der Pumpe, sind auf das Einsetzen der Klimaanlage im geschlossenen Raum zurückzuführen.

Aus dem Test kann resümiert werden, dass die Pumpe kontinuierlich Wärme erzeugt, die aber basierend auf diesem ersten Test für weitere elektronische Bauteile nicht besorgniserregend ist.

Test des Temperatursensors in der Kältekammer

Zwei Temperatursensoren (DS18S20) des Herstellers Maxim Integrated wurden am Arduino Microcontroller befestigt. Das Experiment wurde nach 45 min beendet, da nach 38 min eine

Temperatur von -60°C erreicht war und von den Temperatursensoren keine niedrigeren Temperaturen aufgezeichnet werden können. Der Versuchsaufbau wurde ohne thermischen Schutz in eine auf circa -30°C heruntergekühlte Kältekammer gegeben. Mit Start der Messung wurde die Kammer auf -65°C gekühlt. Die von den beiden Sensoren gemessenen Temperaturen sind Abbildung 4.9 zu entnehmen. Zusätzlich ist die Temperatur in der Kältekammer dargestellt.

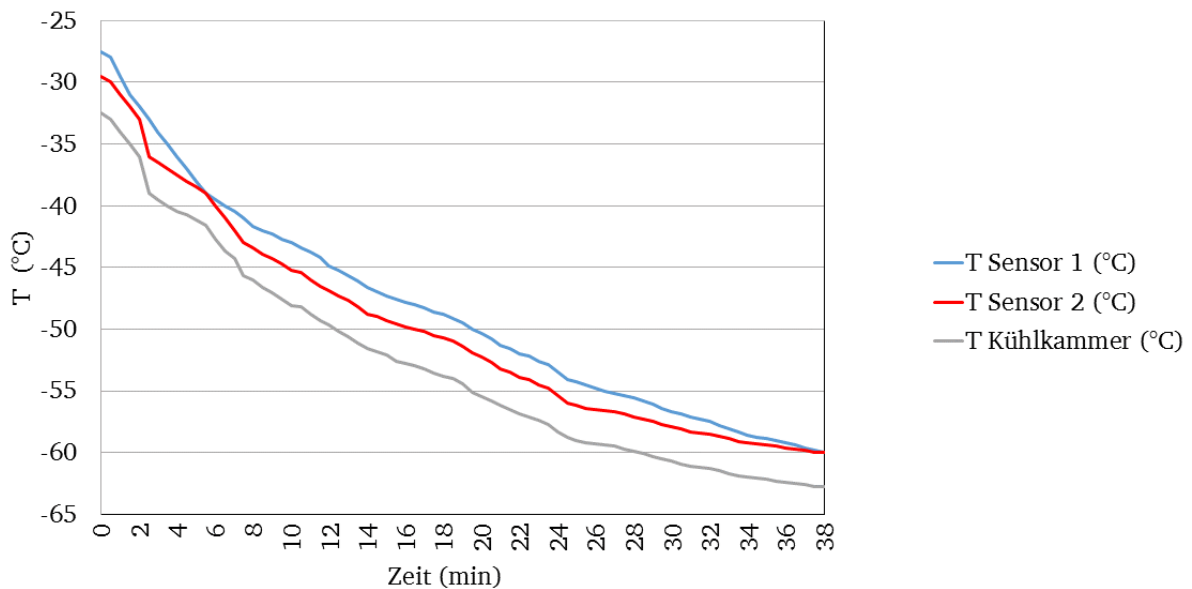


Abbildung 4.9: Temperaturmessung mittels zwei Sensoren am Arduino Bord in der Kältekammer.

Die von den Sensoren gemessenen Temperaturen liegen zumeist ca. 3°C unterhalb der Temperatur von Sensor 2 und 5°C unterhalb der Temperatur von Sensor 1. Der höhere Messwert der Sensoren ist vermutlich auf die Ungenauigkeit dieser außerhalb des im Datenblatt angegebenen Messbereichs zurückzuführen.

Test Pumpe bei -20°C Umgebungstemperatur

Die Pumpe wurde in die Kältekammer bei einer Temperatur von -20°C eingebracht. Ein an der Pumpe mit Leitpaste angebrachter Temperatursensor zeichnete dabei kontinuierlich die Temperatur an der Pumpe auf (Abbildung 4.10). Dabei wurde angestrebt die Temperatur in der Kältekammer immer konstant bei $-20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ zu halten. Mit Aktivierung der Pumpe stieg die Temperatur dieser innerhalb von 12 Minuten auf 12.5°C an. Das darauf folgende starke Abfallen und Ansteigen der Temperatur ist durch ein partielles Lösen des Kontaktes des Temperatursensors von der Pumpe zu erklären. Während Minute 23-33 musste dieser wieder fixiert werden. Die zyklischen Schwankungen der Temperatur der Pumpe sind auf Änderungen der Umgebungstemperatur, ausgelöst durch das Zirkulieren der Kühlflüssigkeit zurückzuführen.

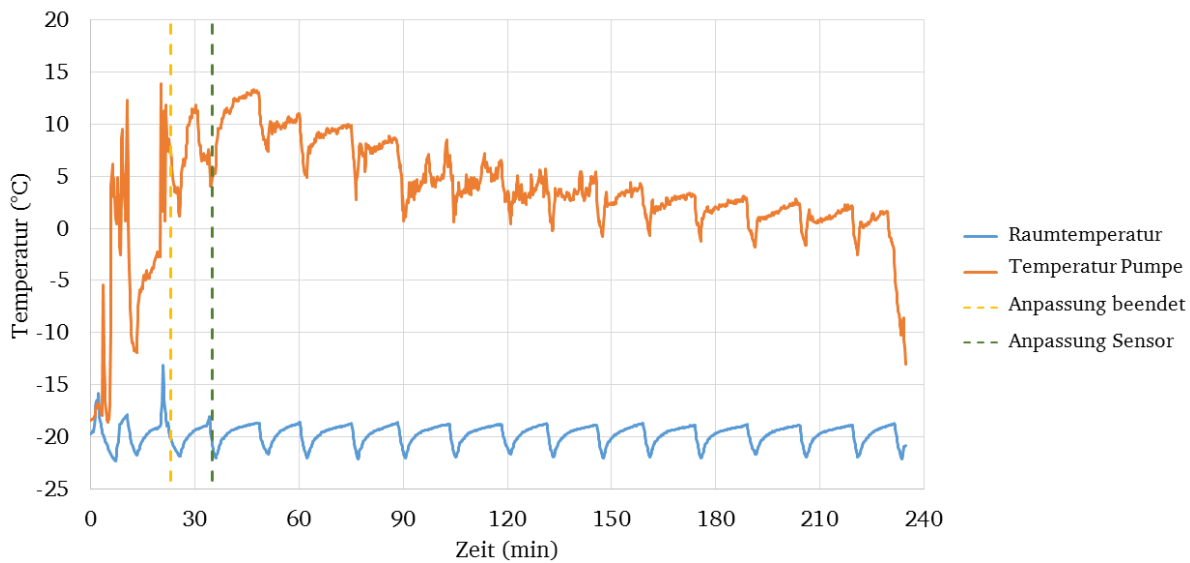


Abbildung 4.10: Test der Pumpe bei -20°C Umgebungstemperatur.

Abgesehen von den von der Kühlflüssigkeit ausgelösten Temperaturschwankungen, nahm die Temperatur an der Pumpe von Minute 45 von 13°C auf 2°C nach Minute 230 ab. Durch das darauffolgende Abschalten der Pumpe fiel die gemessene Temperatur rapide ab.

Test der Pumpe beim Ansaugen von Luft bei -80°C (bei -20°C Umgebungstemperatur)

Um Bedingungen in der Stratosphäre zu simulieren, wurde eine Pumpe in eine -20°C kalte Kammer gegeben. Von dort sog sie Luft aus einer weiteren, -80°C kalten Kammer ein. Wie in Abbildung 4.11 zu erkennen ist, lag die Temperatur der Pumpe zu Beginn des Versuches bei 3°C . Die Schwankungen beider Kurven sind wiederum auf das Zirkulieren der Kühlflüssigkeit zurückzuführen. Zu Beginn erzeugte die Pumpe ausreichend Wärme, um sich bis auf 17°C zu erwärmen. Während des Versuchslaufs von 350 min, kühlte die Pumpe kontinuierlich auf bis zu 10°C ab. Schlussendlich war die Simulation der Bedingungen während des Fluges in einer Umgebung mit circa -20°C und dem Ansaugen von -80°C kalter Außenluft erfolgreich, da die Pumpe solch extreme Bedingungen unbeschadet übersteht.

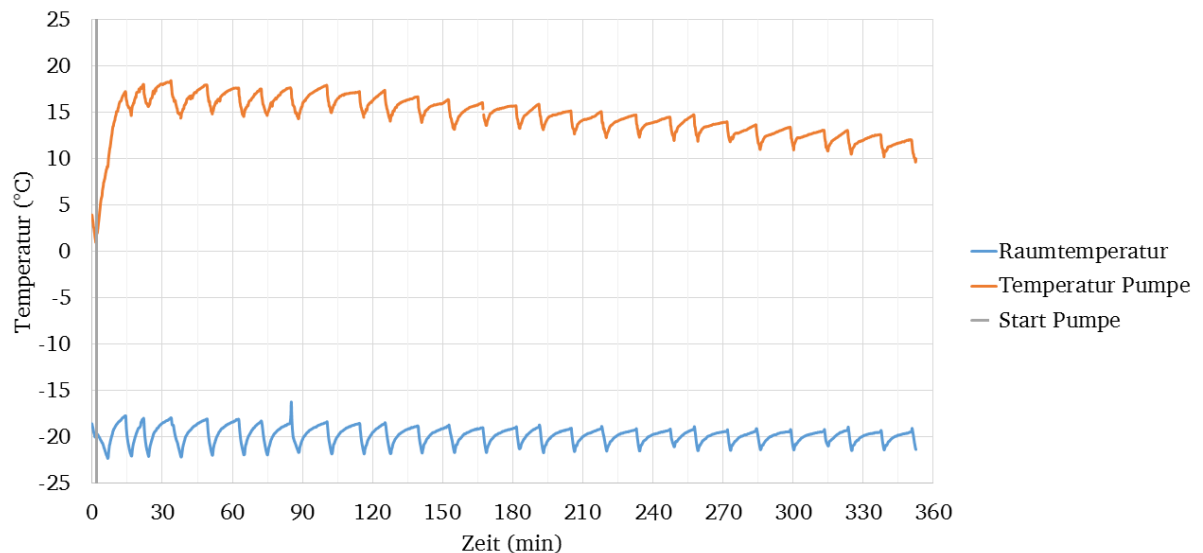


Abbildung 4.11: Test der Pumpe bei -20°C und Einziehen -80°C kalter Luft. Rapide Zunahme der Pumpentemperatur nach Starten des Experimentes gefolgt von einem kontinuierlichen Abfall der Temperatur. Gleichzeitig bleibt die Umgebungstemperatur konstant bei -20 °C (außer eines Ausreißers nach 87 min).

Test der Pumpe bei abnehmender Temperatur

Um die Funktionalität der Pumpe unter noch niedrigeren Temperaturen als im vorangegangenen Test zu überprüfen, wurde sie ohne thermischen Schutz bei -10°C Starttemperatur in die Kältekammer gegeben. Der Versuch war darauf ausgelegt, die Kammer für einen Zeitraum von mindestens 360 min auf bis zu -80°C herunter zu kühlen. Der Test startete mit der Aktivierung der Pumpe. Daraufhin ist ein Anstieg der Temperatur sowohl an der Pumpe, als auch in der Kammer zu erkennen (Abbildung 4.12). Mit Einsetzen der Zirkulation des Kühlmittels (erster grüner, senkrechter Balken), sank die Temperatur innerhalb der Kühlkammer kontinuierlich auf -70°C ab. Gleichzeitig sank die Temperatur an der Pumpe auf -18°C. Daraufhin wurde die Kühlung in der Kammer für 30 min ausgesetzt und bei 210 min wieder gestartet. In dieser Zeit kam es innerhalb der Kältekammer zu einem Temperaturanstieg von 8°C, an der Pumpe von 5°C. Nach Wiedereinsetzen der Zirkulation des Kältemittels (zweiter senkrechter grüner Balken), sank die Temperatur innerhalb der Kammer auf bis zu -82°C ab. Die Temperatur an der Pumpe erreichte -20°C. Das Stoppen der Kältemittelzirkulation nach 330 min führte sowohl innerhalb der Kammer als auch an der Pumpe zu einem Temperaturanstieg um 8 bzw. 3°C. Dieser Versuch brachte endgültig die Bestätigung, dass das ausgewählte Pumpenmodell den niedrigen stratosphärischen Temperaturen standhält.

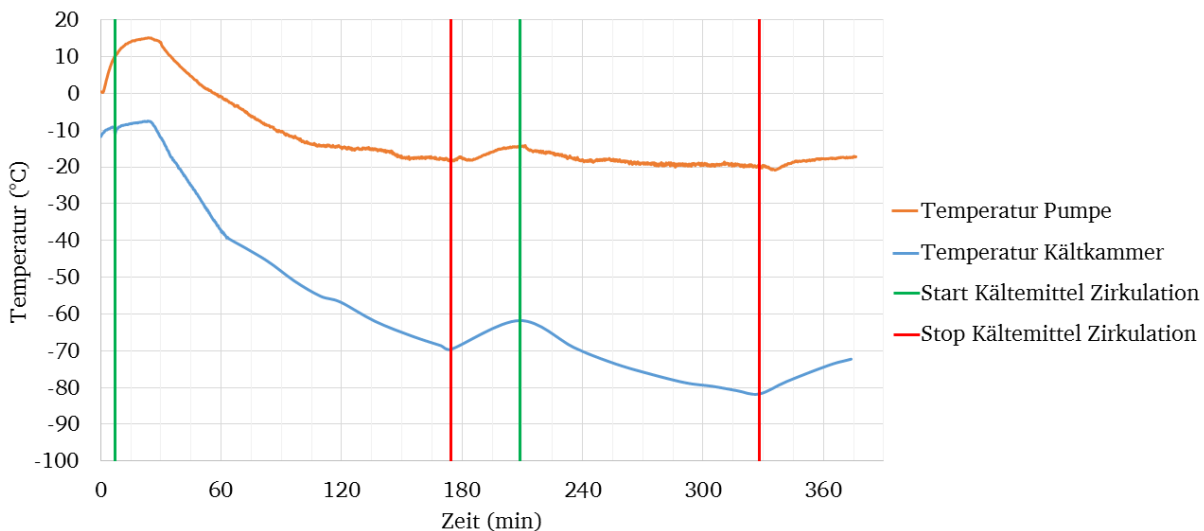


Abbildung 4.12: Temperaturverlauf der Temperatur an der Pumpe in einer Kältekammer, deren Temperatur bis auf -82°C heruntergeregelt wird.

4.2.2. Versuche in der Vakuumkammer

Test des Drucksensors

Um die Messleistung des Drucksensors zu überprüfen, wurde dieser, befestigt am Arduino Bord, in eine Vakuumkammer gegeben. Der Druck in der Kammer wurde innerhalb von circa 2 min auf ~ 50 mbar gesenkt. Nach weiteren 3 min wurde der Druck sukzessive wieder auf Normalbedingungen erhöht. Während des gesamten Zeitraumes wurde der Umgebungsdruck vom Sensor aufgezeichnet. Dies geschah problemlos. Bei der genutzten Druckkammer handelt es sich um ein einfaches Modell, bei dem der zu erreichende Enddruck manuell eingestellt werden kann. Daher wurden während des Versuchs keine Druckwerte der Kammer aufgezeichnet. Aus diesem Grund kann keine Aussage über die Schwankung zwischen realem Druckwert und dem von dem Sensor gemessenen Wert geleistet werden, weshalb im Folgenden auf die Abbildung einer Graphik verzichtet wird.

Test der Pumpe

Die Funktionalität der Pumpe bei niedrigen Drücken wurde in der Druckkammer überprüft. Dazu wurde diese in die Kammer eingebracht und aktiviert. Innerhalb eines Zeitraumes von 5 min wurde der Druck auf ~ 100 mbar abgesenkt. Nach sechs Stunden wurde der Druck wieder auf Umgebungsbedingungen erhöht. Während des gesamten Versuchs arbeitete die Pumpe störungsfrei und war im Anschluss noch funktionstüchtig.

4.3. Ballonflug

Die Flugroute des BEXUS 20-Ballons (Abbildung 4.13) führte von ESRANGE aus in Richtung Osten und überquerte die schwedisch-finnische Grenze in der Nähe des Ortes Anojärvistugan. Von dort aus flog der Ballon weitere 20 km, bevor die Gondel, an der das Experiment befestigt war, gezielt vom Ballon getrennt wurde. Ein sich entfaltender Fallschirm ermöglichte das langsame und kontrollierte Hinuntergleiten der Gondel in einem unbesiedelten Gebiet.



Abbildung 4.13: Flugroute des BEXUS 20-Ballons. Der Start erfolgte auf dem Gelände des ESRANGE Space Centers. Nach einer Flugdauer von 229 Minuten wurde die Gondel gezielt vom Ballon getrennt und landete auf finnischem Staatsgebiet.

Die Gondel landete um 90° gekippt in einem bewaldeten Gebiet (Abbildung 4.14). Wenige Stunden nach der Landung wurde sie von einem Helikopter an eine nahegelegene Straße auf schwedischem Staatsgebiet gebracht und von dort am folgenden Tag mit einem Lastwagen zurück zum ESRANGE Space Center transportiert.



Abbildung 4.14: Das Bild zeigt die Gondol des BEXUS 20 Ballons auf der Seite liegend in einem bewaldeten Gebiet. Die schwarze Box des COSPA-Experiments ist in der Bildmitte zu sehen. Bild: SSC Space.

Der Start des Ballons erfolgte um 11:18 Uhr Ortszeit. Von Beginn an wurde die erste Probe gesammelt (Abbildung 4.15). Zwischen den einzelnen Sammlungen wurde die Sammelleitung jeweils für eine Minute mit Umgebungsluft gespült. Der Höhenverlauf des Fluges sowie die Sammelzeiträume der einzelnen Proben sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Gegen 12:56 Uhr erreichte der Ballon bei 28,2 km seine Endhöhe, auf der er sich bis zum Cut-down um 15:06 fortbewegte.

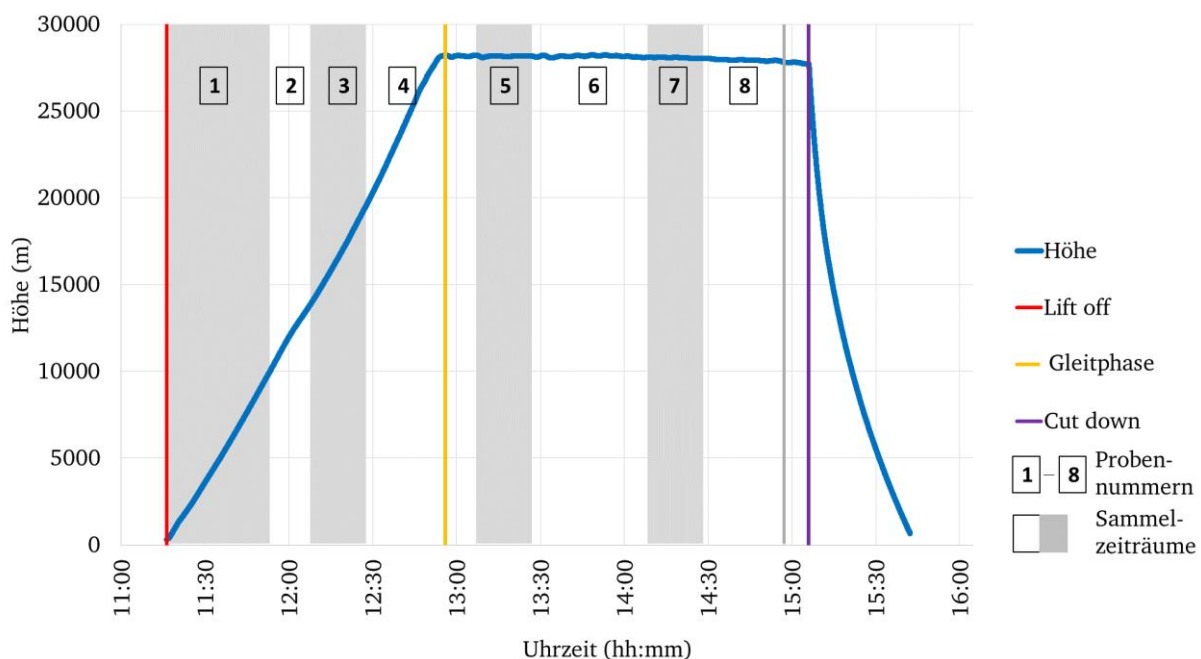


Abbildung 4.15: Höhen-/Zeitverlauf des BEXUS-Ballonfluges.

4.4. Sammelbedingungen

Die Belegungszeit der einzelnen Proben orientierte sich an der Höhe der Gondel. Ziel war eine kontinuierliche Sammlung, beginnend mit dem Start auf dem Launch-Pad und innerhalb der Troposphäre. Darauf folgte die Sammlung einer Probe in der obersten Troposphäre und untersten Stratosphäre. Probe 3 wurde während des Aufstiegs gesammelt, fünf weitere Proben (Proben Nummer 4 bis 8) während der Gleitphase des Ballons. Details zu den einzelnen Sammelabschnitten während des Fluges sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Als Sammelzeit wurden alternierend entweder ca. 20 oder 40 min gewählt, um sicherzustellen, dass Proben mit ausreichender Partikelbelegung vorhanden sind.

Tabelle 4.3: Sammelbedingungen.

| Probennummer | Beschreibung | Höhe über Grund (km) | Sammeldauer (min) |
|--------------|--|-------------------------|----------------------|
| 1 | Boden / Troposphäre | 0 – 8 | 33 |
| 2 | Obere Troposphäre – untere Stratosphäre | 8 – 13.2 | 16 |
| 3 | Stratosphäre | 13.2 – 19.5 | 22 |
| 4 | Stratosphäre – Gleitphase | 19.5 – 28.2 | 41 |
| 5 | Gleitphase | 28.2 | 22 |
| 6 | Gleitphase | 28.2 | 34 |
| 7 | Gleitphase | 28.2 | 21 |
| 8 | Gleitphase | 28.2 | 30 |

4.5. Untersuchung der Proben mittels Elektronenmikroskopie

Die Untersuchung der gesammelten Proben erfolgte mittels SEM und TEM.

Als erstes wurden alle gesammelten Proben hinsichtlich des Auftretens eines charakteristischen Abscheideflecks überprüft. Dieser war auf allen TEM-Netzen der kleinen Stufe vorhanden. Unerfreulicher Weise wurde bei den ersten Untersuchungen mittels SEM sichtbar, dass die Borsubstrate der großen Stufe stark mit Cu-Partikeln des Einbettungsmittels (siehe 4.1.4) kontaminiert waren. Daher wurden die ggf. vorhandenen einzelnen großen Partikel nicht sichtbar und die Proben für weitere Untersuchungen unbrauchbar.

Die chemische Zusammensetzung volatiler Partikel aller Proben wurde dann mit einem energiedispersiven Detektor (EDAX, Tilburg, Niederlande) an einem Quanta 200 FEG (FEI,

Eindhoven, Niederlande) bei 15 keV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Die Messung erfolgte sowohl im Zentrum des bei einigen Proben überbelegten Abscheideflecks, als auch in den umgebenden, extern gemischten Partikeln. Um ein repräsentatives Spektrum zu erhalten, erfolgte die Messung der volatilen Partikel für eine Dauer von 50 s. In diesem Zeitraum wurde ein Summenspektrum von 10-12 Partikeln durch reinzoomen in einen Partikel, zügigem Abrastern dieses, gefolgt von der Messung des nächsten Partikels erzeugt. Dies war notwendig, da ein einzelnes Partikel aufgrund seiner Volatilität nur für sehr kurze Zeit (vor dem Verdampfen) messbar ist, um ein repräsentatives Spektrum zu erhalten. Generell wird die relative chemische Zusammensetzung der Partikel durch Berücksichtigung der Intensität des charakteristischen Peaks, Abzug des Hintergrundsignals und Korrektur durch Z (Ordnungszahl), A (Absorption) und F (Fluoreszenz) erhalten. Diese Berechnungen erledigen inzwischen Programme für die Nutzer auf Basis eines standardlosen Verfahrens. Als Ergebnis erhält man eine relative Zusammensetzung in Atom- (at%) oder Gewichtsprozent (Gew.%). Elementverhältnisse werden durch Bildung des Quotienten der relativen Häufigkeit von Element X geteilt durch die relative Häufigkeit von Element Y erhalten.

Die Parameter Größe, Morphologie, Mischungszustand und chemische Zusammensetzung aller 57 refraktärer Partikel wurde aufgrund der geringen Größe des überwiegenden Anteils der Partikel mit Hilfe eines Philips CM 20 (FEI, Eindhoven, Niederlande) untersucht. Das Gerät wurde mit 200 kV Beschleunigungsspannung betrieben. Die chemische Zusammensetzung der Partikel wurde für 20 s mittels EDX (Oxford Instruments, Oxfordshire, Vereinigtes Königreich) untersucht.

Während des Flugs waren alle Ventile des Impaktors mit Substraten bestückt. Die vier Substrate, die während des Fluges nicht belegt wurden, dienten als Blindproben. Die auf Blindproben gefundenen Partikel haben eine Größe von 1 – 2 μm im Durchmesser und sind somit wesentlich größer als die während des Fluges durch Impaktion gesammelten Partikel. Insgesamt wurden zwei Kohlenstoffpartikel mit unregelmäßiger Morphologie (2 x 2 μm), ein kantiges Aluminiumoxidpartikel (2 x 1 μm), ein eckiges metallisches Partikel (Fe, Cu, Mg, Al, Si, K) (2 x 2 μm), ein eckiges Siliziumoxidpartikel (1 x 1 μm) und ein Cu-reiches Partikel unregelmäßiger Morphologie (2 x 1 μm) auf den Blindproben entdeckt. Die Artefakte unterscheiden sich in Größe und Morphologie von den in Kapitel 4.6 beschriebenen Partikeln.

4.6. Ergebnisse

Im Folgenden werden die von COSPA gemessenen Druck und Temperaturdaten sowie die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen gezeigt.

4.6.1. Sammelbedingungen

Das Höhenprofil und die Sammelzeiträume sind in Tabelle 4.3 angegeben. Unabhängig von den Druck- und Temperatursensoren von COSPA, wurden diese Parameter außerdem von EBASS (Esrange Balloon Service System) an Bord des Ballons gemessen. In Abbildung 4.16 sind der von COSPA gemessene Temperaturverlauf innerhalb und außerhalb des Experiments, sowie der gemessene Druck dargestellt. Ebenso werden die von EBASS ermittelten Werte gezeigt. Abbildung 4.17 zeigt dieselben Werte und die berechnete potenzielle Temperatur, gegen die Höhe aufgetragen. Aus unbekanntem Grund wurden die Werte vom COSPA-Drucksensor nur bis 13.10 Uhr aufgezeichnet. Aufgrund der Position des Drucksensors im COSPA-Experiment, sind die gemessenen Druckwerte erheblich höher, als die des Umgebungsdrucks. Die EBASS-Messwerte des Drucks erreichten gegen 12:50 Uhr ihr Minimum bei circa 9 mbar.

Innerhalb des Experiments lag die Temperatur konstant zwischen +20 und +40°C. Das heißt, die Box des Experimentes war gut abgeschlossen und eine vor dem Experiment befürchtete Unterkühlung aufgrund der niedrigen Außentemperaturen und ein damit einhergehender Ausfall elektrischer Komponenten, fand nicht statt. Der Temperaturverlauf der beiden Messsysteme ist in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 ersichtlich. Messergebnisse des Verlaufs der Außentemperatur des externen COSPA und EBASS Sensors sind bis ca. 12 Uhr sehr ähnlich. Ab diesem Zeitpunkt werden vom EBASS System circa 10°C niedrigere Temperaturen gemessen. Die ab 13 Uhr beginnenden Unterschiede zwischen den Messungen der beiden Temperatursensoren sind vermutlich auf die unterschiedliche Position der jeweiligen Sensoren innerhalb der Gondel zurückzuführen. Abbildung 4.18 zeigt ein Korrelogramm der vom EBASS-System und COSPA gemessenen Temperatur (T outside). Dieses zeigt, dass die gemessenen Werte beider Systeme nur in einem Temperaturbereich von -25°C bis + 5°C einen linearen Zusammenhang zeigen. Sowohl unterhalb von -25°C als auch oberhalb von +5°C zeigt das EBASS (COSPA)-System durchgängig niedrigere (höhere) Werte an.

Der Unterschied zwischen dem gemessenen Druck innerhalb des Experiments und des EBASS-Systems wird auch in Abbildung 4.17 gezeigt. Die berechnete potenzielle Temperatur (θ), errechnet auf Basis der EBASS-Werte, erreicht ihr vorläufiges Maximum in einer Höhe von 11.70 km (190 mbar; -98°C). Diese ist in guter Übereinstimmung mit einer Berechnung des Era-Interim-Datensatzes für die Koordinaten 20°E; 68°N, der eine Tropopausenhöhe von 11.41 km bei einer potenziellen Temperatur von -63°C und einem Druck von 211 mbar angibt (Gebhard Günther, persönliche Kommunikation).

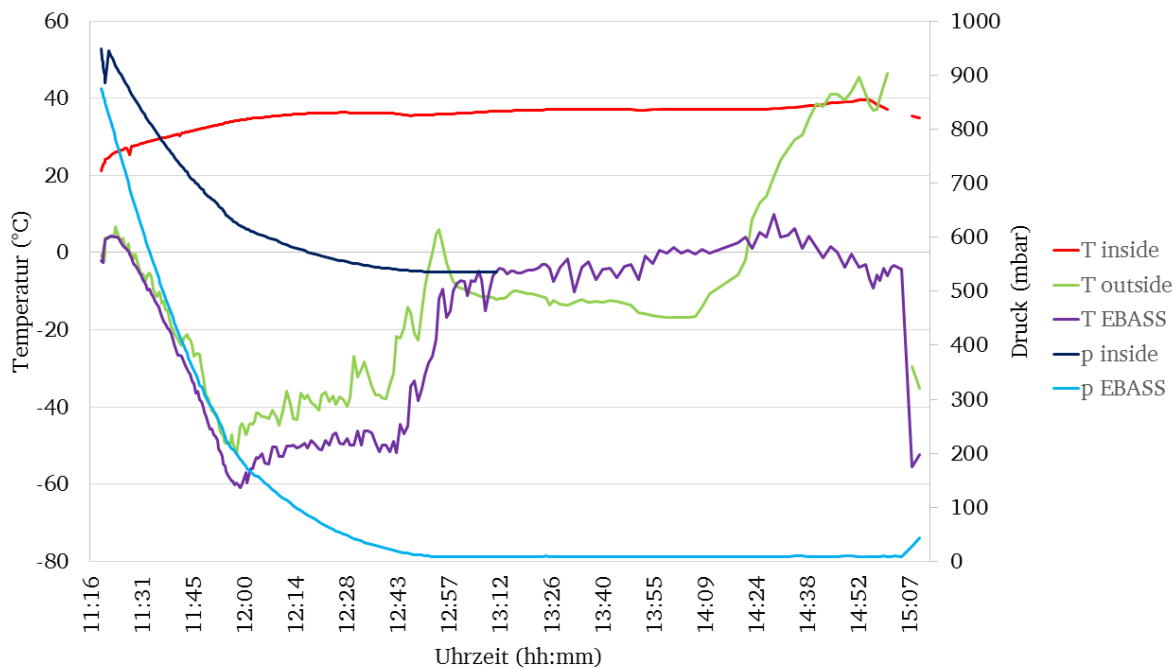


Abbildung 4.16: Temperatur- und Druckverlauf während des BEXUS 20 Fluges. Daten in Rot, hellgrün und violett wurden von den Sensoren an Bord von COSPA gemessen, Daten in hell- und dunkelblau vom EBASS-System an Bord von BEXUS 20.

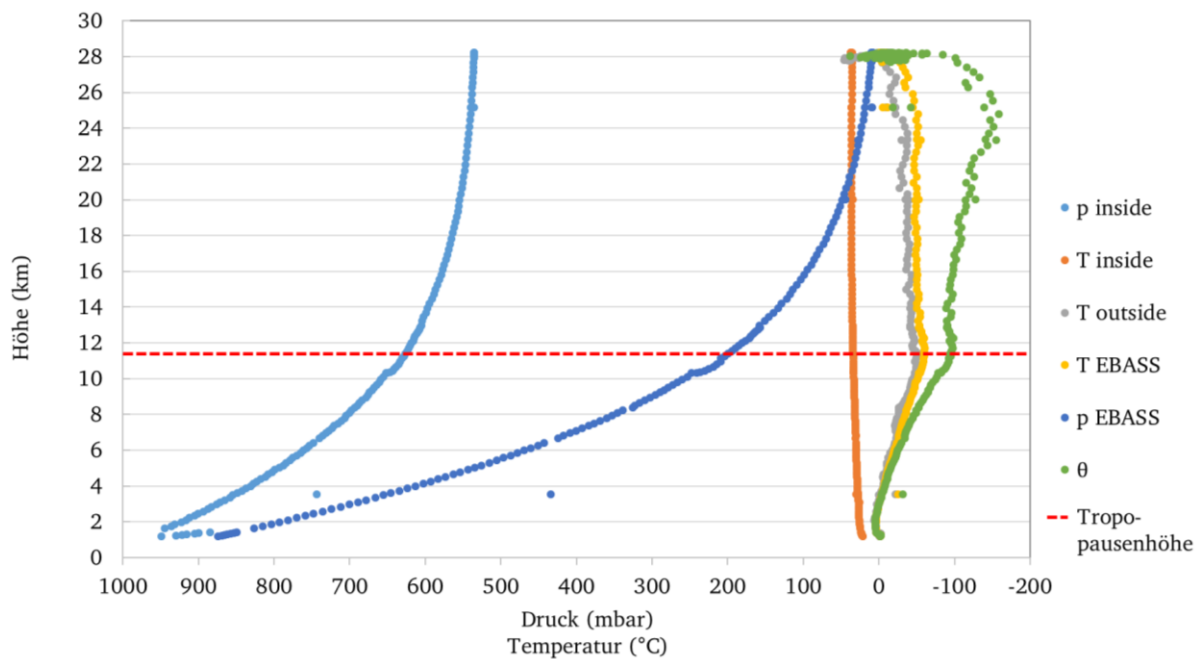


Abbildung 4.17: Verlauf des Drucks (p ; in mbar) und der Temperatur (T ; in $^{\circ}\text{C}$) mit der Höhe gemessen von COSPA und EBASS. Die berechnete Tropopausenhöhe (11.7 km) ist durch eine gestrichelte rote Linie gekennzeichnet.

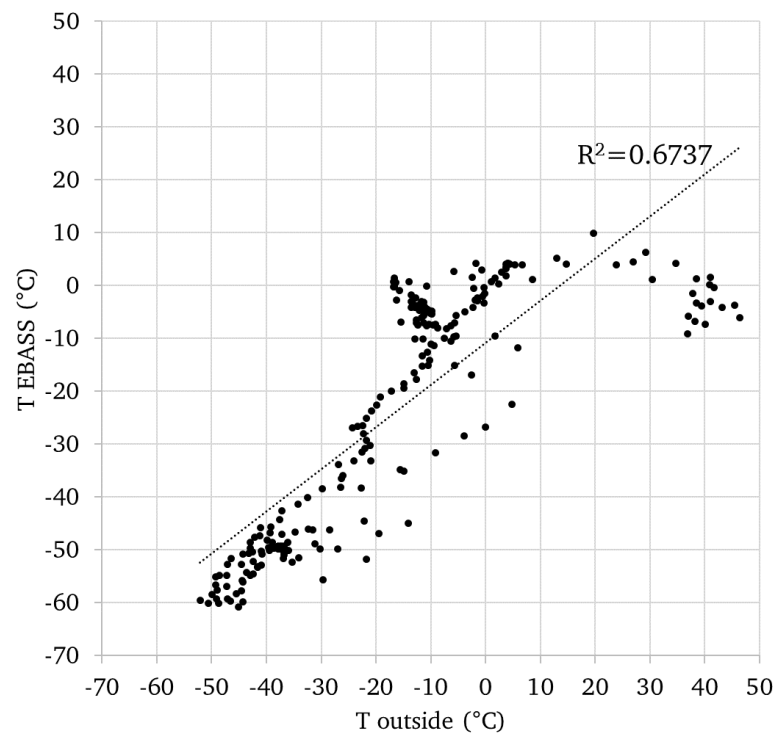


Abbildung 4.18: Korrelogramm der gemessenen Temperatur von EBASS und COSPA (T outside).

Der COSPA-Sensor befand sich außerhalb des Experimentes an einer „Antenne“, die bei entsprechender Rotation zum Sonnenlicht hin exponiert war. Der Temperatursensor des EBASS-Systems hingegen befand sich innerhalb der Gondel und konnte somit der solaren Strahlung nicht exponiert werden. Daher zeigen die EBASS-Messwerte keinen Einfluss der solaren Strahlung. Um 15:06 erfolgte der Cut-down, d.h. das Ablösen der Gondel vom Ballon. Dies führte zu einem Anstieg des Druckes um 15:08 und einer stark sinkenden Temperatur von EBASS.

Die Exposition des COSPA-Experiments zum Sonnenlicht ließ sich nach Wiedererhalt der Isolierung beobachten. Durch die intensive Einwirkung der solaren Strahlung, wurde der Polyethylschaum so stark erhitzt, dass sich die Struktur der Oberfläche veränderte. Die Veränderung der thermischen Isolierung von COSPA vor und nach dem Ballonflug ist in Abbildung 4.19 zu betrachten.

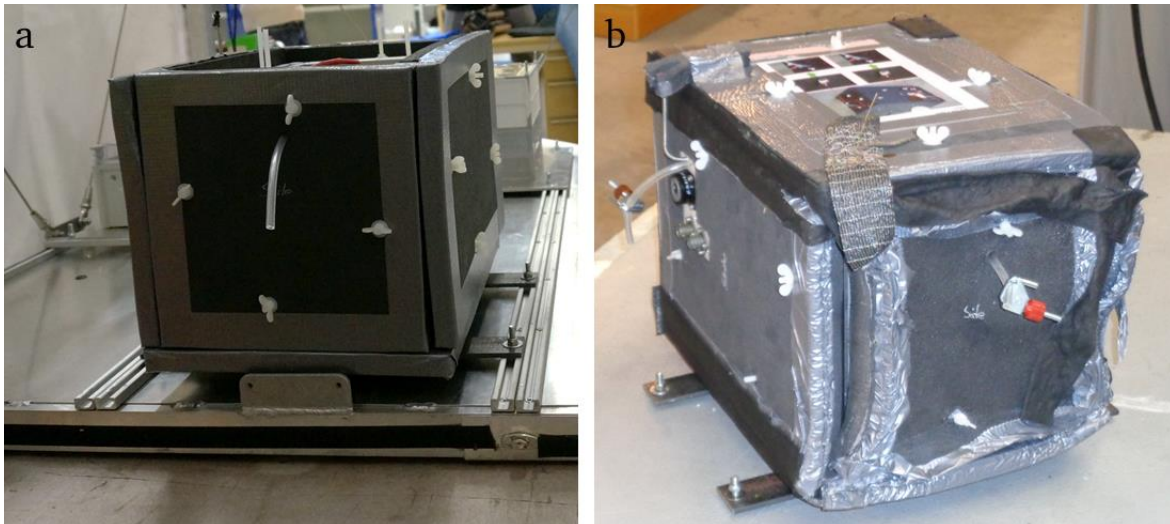


Abbildung 4.19: Thermische Isolation des COSPA Experiments a) unversehrt vor dem Experiment und b) nach dem Stratosphärenflug. Die Vorderseite ist, vermutlich durch die solare Strahlung, sichtlich verformt. Bilder: K. Schütze.

4.6.2. Ergebnisse der Messung mittels SEM/TEM

In Abhängigkeit von der Strahlstabilität wurden die Partikel in zwei Gruppen unterteilt. Volatile Partikel verdampfen beim Auftreffen des Elektronenstrahls während EDX-Messungen, wohingegen refraktäre Partikel strahlstabil bleiben.

Volatile Partikel

Die meisten Partikel, die während BEXUS in der Stratosphäre gesammelt wurden, sind volatil. Darunter werden Partikel verstanden, die unter dem Elektronenstrahl nicht stabil sind und mehr oder weniger stark verdampfen. Es wurde eine Veränderung des volatilen partikulären Materials mit der Zeit des Fluges beobachtet. Während des Aufstieges in der Troposphäre (Probe 1) treten hauptsächlich einzelne Tröpfchen auf, die unter dem Elektronenstrahl schnell verdampfen. Diese Partikel bestehen hauptsächlich aus S und O (vermutlich Sulfate/Hydrogensulfate). Weiterhin wurde bei Messungen auf dem Ni-Grid des Netzes C gemessen. Auch wenn die Formvarfolie des TEM-Netzes aus C besteht, stammt ein geringer Kohlenstoffanteil bei Partikelmessungen aus den Partikeln selbst. Abbildung 4.20 zeigt beispielhaft ein typisches Partikel für die untere Troposphäre sowie das zugehörige EDX-Spektrum.

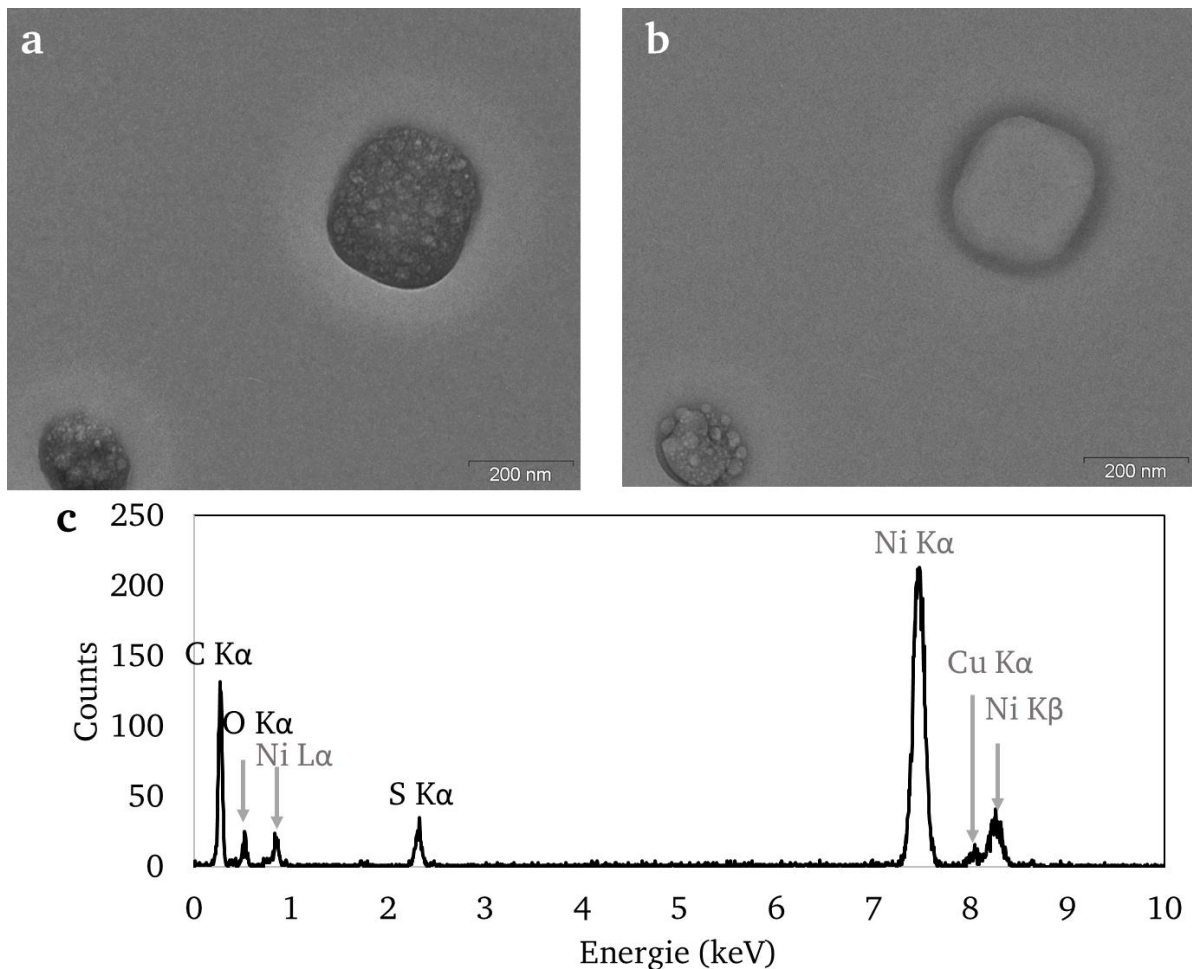


Abbildung 4.20: Typisches volatiles Partikel aus Probe 1 (a) vor und (b) nach Beschuss mit Elektronen. Das Partikel besteht hauptsächlich aus S und O. Ni stammt vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Probenhalter. C stammt hauptsächlich vom Substrat.

Die meisten volatilen Partikel aus der Stratosphäre (Proben 2, 3, 5 und 6) zeigen eine ähnlich chemische Zusammensetzung und Volatilität wie Probe 1. Allerdings unterscheidet sich die Morphologie der Partikel dieser Proben durch das Auftreten eines zentralen Partikels, das von einem Halo kleinerer Partikel umgeben ist (Abbildung 4.21). Die Halos entstehen beim Auftreffen eines flüssigen Sulfatpartikels auf dem Substrat.

Volatile Partikel, die hauptsächlich in Proben 4, 7 und 8 auftreten, unterscheiden sich hingegen sowohl in Morphologie, als auch Chemie von den volatilen Partikeln der anderen Proben (Abbildung 4.22). Diese Partikel sind nicht als kugelförmige Tröpfchen impaktiert, sondern zeigen eine längliche, eckige Morphologie. Sie bestehen hauptsächlich aus N und O (vermutlich Ammonium oder Nitrate) und zu einem geringeren Anteil aus S (Sulfate). In Spuren kommt auch Cl vor. Messungen auf dem Ni-Grid des TEM-Netzes haben gezeigt, dass diese Partikel C enthalten.

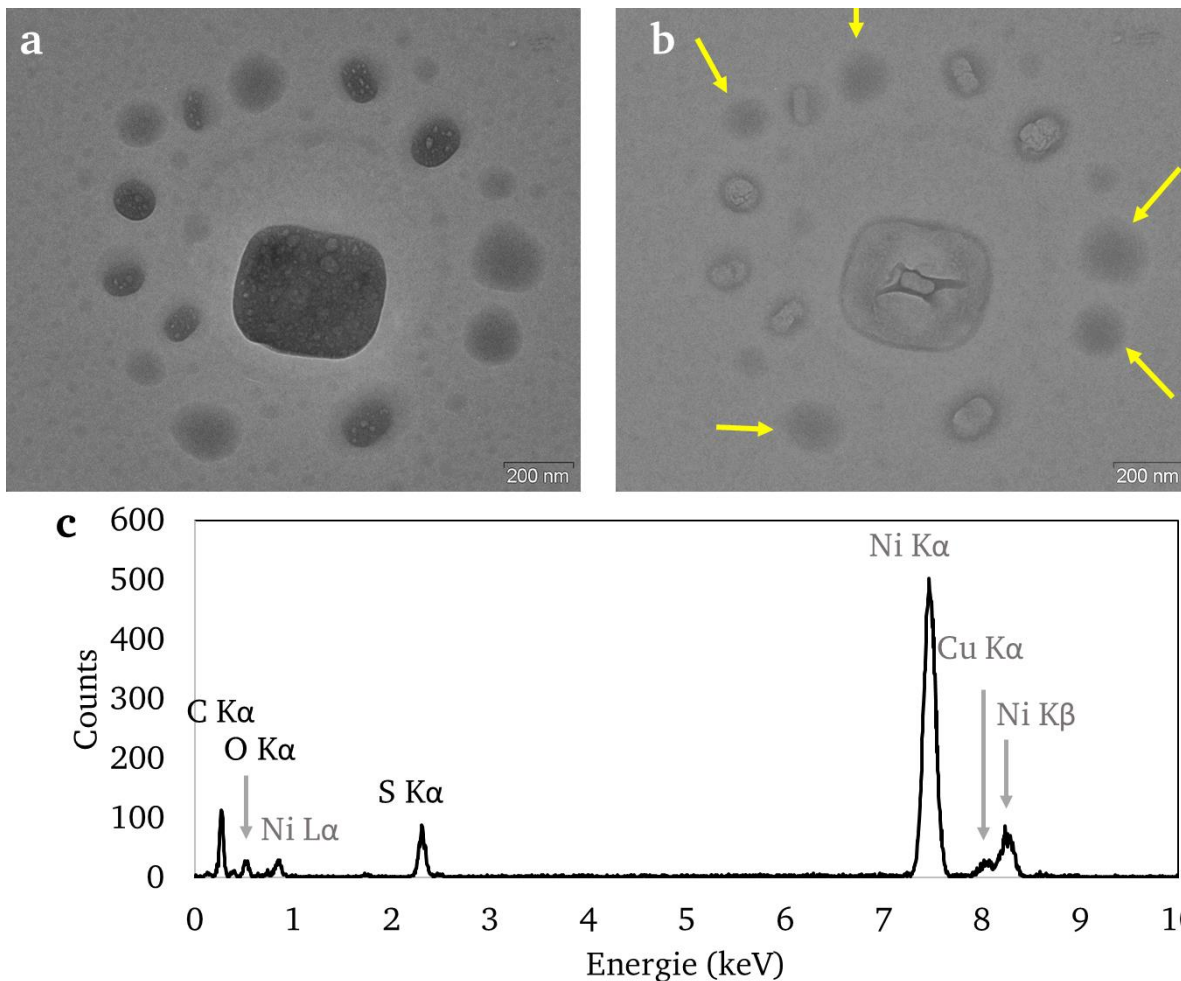


Abbildung 4.21: Typisches Bild eines impaktierten Partikels mit Halo beispielhaft für Proben 2, 3, 5 und 6 (a). Die meisten Partikel sind unter dem Elektronenstrahl stark volatil (b) und von Halos umgeben (gelbe Pfeile). Sie bestehen aus S und O. Ni stammt vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Probenhalter. C stammt zumindest teilweise vom Substrat (c).

Der Mittelwert der jeweiligen Anzahl (n) von Messungen volatiler Partikel einer Probe wird in Abbildung 4.23 gezeigt. Dabei erfolgte jede Messung über einen Zeitraum von 50 s an einer Vielzahl von Partikeln (ca. 10-12 Partikel). Dies geschah durch das kurzzeitige Zoomen in ein Partikel, das Abrastern dieses, gefolgt von derselben Prozedur des nächsten Partikels. Dadurch konnte ein Spektrum mit ausreichender Zählrate erhalten werden. Es wird deutlich, dass die volatilen Partikel in der Troposphäre und unteren Stratosphäre aus Sulfaten bestehen. Ab Probe 3 werden die Partikel und damit die durchschnittliche Zusammensetzung der Probe reicher an Nitraten und ärmer an Sulfaten (außer Probe 5, in der nur sehr wenig Probenmaterial zur Messung vorhanden war). Weiterhin wird das Auftreten von Cl in den Partikeln der Proben 4, 7 und 8 sichtbar. Messungen auf dem Ni-Grid des Substrates haben gezeigt, dass die volatilen Partikel C enthalten. Diese Messung wurde durchgeführt, da die Formvarfolie des TEM-Netzes aus Kohlenstoff besteht und die Messungen daher immer auch Kohlenstoff des Substrates

enthalten. Kohlenstoff wurde basierend auf den Messungen auf dem TEM-Grid aus Abbildung 4.23 nicht entfernt. Wie in Kapitel 3.2 schon beschrieben, ist es möglich, dass sich auf dem Detektorfenster des SEM ein Kohlenstofffilm gebildet hat und dadurch C in Spektren deutlich überschätzt wird.

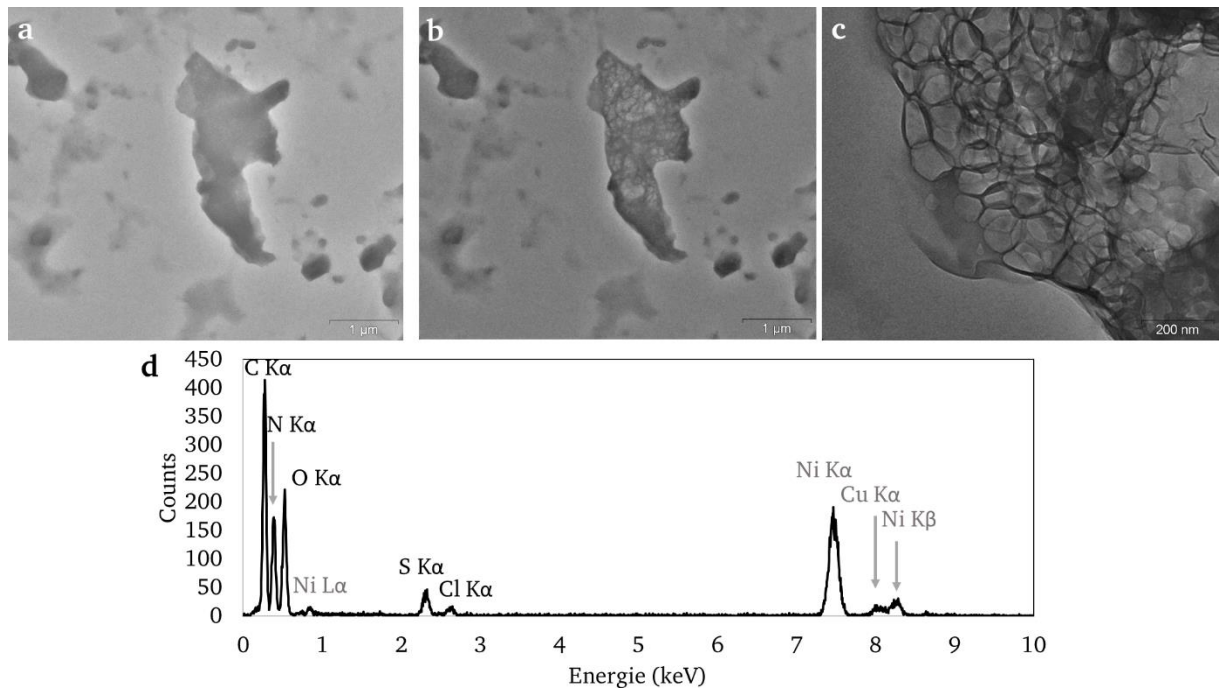


Abbildung 4.22: Morphologie eines typischen stickstoffreichen Partikels (a) vor, (b) während und (c) nach dem Beschuss mit Elektronen. Die Partikel bestehen hauptsächlich aus C, N und O. Weiterhin kommt S in den Partikeln vor sowie ein geringer Anteil Cl. Ni stammt vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Halter.

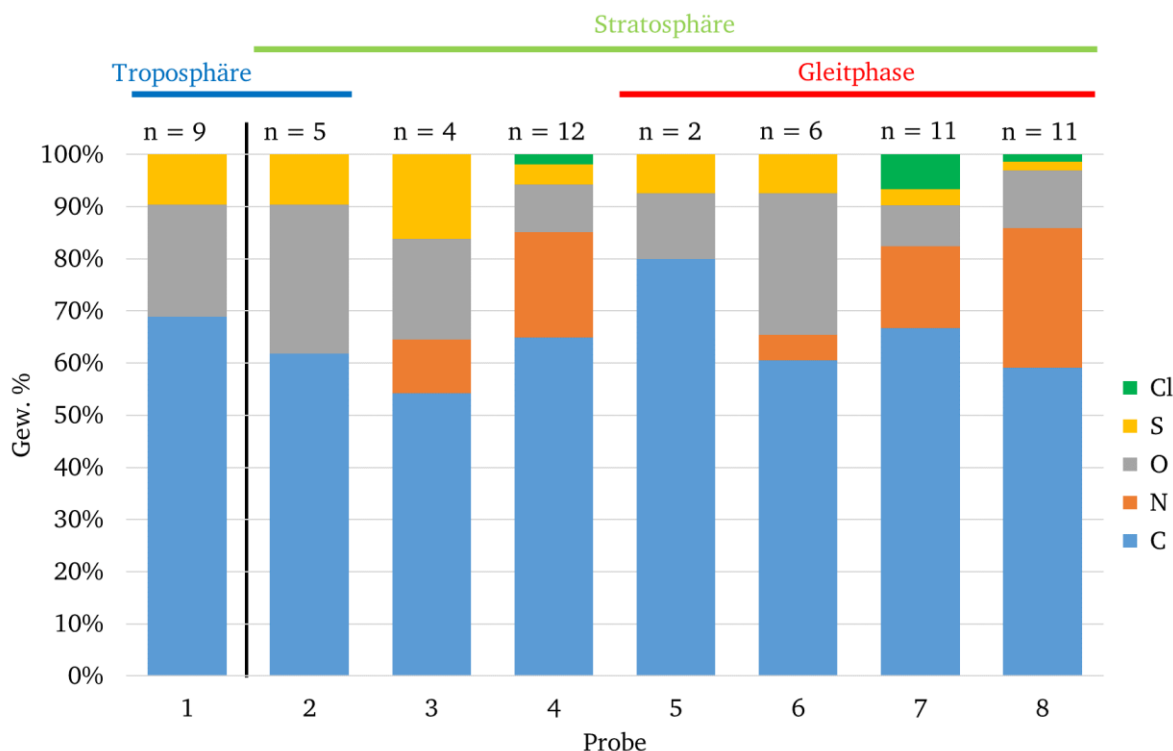


Abbildung 4.23: Mittelwert der chemischen Zusammensetzung der volatilen Partikel pro Probe. Die erste Probe wurde in der Troposphäre gesammelt. Probe 2 entstammt der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. Proben 3-8 wurden innerhalb der Stratosphäre gesammelt, wobei die letzten vier Proben der Gleitphase in 28.2 km Höhe entstammen. Troposphärische volatile Partikel bestehen aus Sulfaten und C. Die stratosphärischen Partikel sind dominiert von Nitraten. Proben 4, 7 und 8 enthalten zusätzlich Cl. C wird vermutlich durch Bildung eines Kohlenstofffilms auf dem Detektorfenster deutlich überschätzt.

Refraktäre Partikel

Im Folgenden werden mit dem Begriff „refraktär“ jene Partikel beschrieben, die sich unter dem Elektronenstrahl stabil verhalten oder nur geringe Veränderungen zeigen. Es ist zu beachten, dass je nach angewandter Analyseverfahren der Begriff „refraktär“ unterschiedlich verwendet wird. So verstehen beispielsweise Weigel et al. 2014 bei der Anwendung eines Kondensationspartikelzählers darunter all jene Partikel, die sich bei Temperaturen oberhalb von 250°C stabil verhalten. In der vorliegenden Studie werden, in Abhängigkeit von Chemie und Morphologie der Partikel, sechs verschiedene Partikelgruppen definiert: Ruß intern oder extern gemischt, komplexe Salze, Siliziumoxidpartikel, Eisenoxide, Fe- und Mg-reiche Silikate und Aluminiumoxidpartikel. Neben der absoluten Häufigkeit der während BEXUS gesammelten Partikel wird in Tabelle 4.4 der Vertrauensbereich, d.h. der Bereich der unbekannten Wahrscheinlichkeit dass ein Partikel mit der gemessenen Häufigkeit tatsächlich auftritt, mit dem 95% Konfidenzintervall einer Multinomialverteilung angegeben. Um den Vertrauensbereich ausreichend gering zu halten um präzise Aussagen über das tatsächliche Auftreten der verschiedenen Partikelgruppen machen zu können, müsste man mindestens circa

1000 Partikel untersuchen. Dies ist bei der geringen Konzentration refraktärer Partikel in der polaren Stratosphäre allerdings nur bei einer sehr langen Sammelzeit oder der Sammlung eines wesentlich größeren Luftvolumens zu erzielen.

Gleichung 4-1: Berechnung des Vertrauensbereichs der auftretenden Partikel; minimaler Wert.

$$P_{1i} = \frac{\chi_{k-1;1-\alpha}^2 + 2n_i - \sqrt{\chi_{k-1;1-\alpha}^2(\chi_{k-1;1-\alpha}^2 + 4n_i \frac{n - n_i}{n})}}{2n + \chi_{k-1;1-\alpha}^2}$$

Gleichung 4-2: Berechnung des Vertrauensbereichs der auftretenden Partikel; maximaler Wert.

$$P_{2i} = \frac{\chi_{k-1;1-\alpha}^2 + 2n_i + \sqrt{\chi_{k-1;1-\alpha}^2(\chi_{k-1;1-\alpha}^2 + 4n_i \frac{n - n_i}{n})}}{2n + \chi_{k-1;1-\alpha}^2}.$$

Mit P_i unbekannte Wahrscheinlichkeit, n_i der absoluten Häufigkeit in der i-ten Gruppe, $n = 57$ der Gesamtzahl der Versuche, $k=6$ der Anzahl der Gruppen mit verschiedenen Ereignismöglichkeiten, $\chi_{k-1;1-\alpha}^2 = 11.07$ dem entsprechenden Quartil der χ^2 -Verteilung, $\alpha = 0.05$.

Im Folgenden sollte beachtet werden, dass die gezeigten EDX-Spektren neben der Chemie der einzelnen Partikel immer auch chemische Signale vom TEM-Netz und Grid sowie dem TEM-Netzhalter enthalten. So kann es beispielsweise nicht ausgeschlossen werden, dass einige der gezeigten Partikel Ni enthalten, da das Grid des TEM-Netzes aus Ni besteht und somit etwaig auftretende Ni-Gehalte immer überdeckt werden.

Tabelle 4.4: Absolute Anzahl und 95% Konfidenzintervall (in Klammern; nach Gleichung 4-1 und 4-2) der refraktären Partikel, die in der Troposphäre und Stratosphäre gesammelt wurden.

| | Troposphäre | Stratosphäre |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Partikelgruppe | Absolute Anzahl (Konfidenzintervall) | |
| Ruß (intern u. extern gemischt) | 14 (10.85 – 46.54) | - |
| Komplexe Salze (Na, K, Ca, Mg, S) | 6 (3.00 – 30.89) | 8 (4.70 – 35.06) |
| Si _x O _y | - | 4 (1.56 – 26.46) |
| Eisenoxide | - | 1 (0.14 – 19.07) |
| Fe- und Mg-reiche Silikate | - | 19 (16.84 – 55.25) |
| Aluminiumoxide | - | 5 (2.24 – 28.71) |

Ruß

Insgesamt wurden in Probe 1 und 2 vierzehn Rußpartikel gefunden. Diese liegen entweder intern gemischt mit Sulfaten (Abbildung 4.24 a) oder extern gemischt vor (Abbildung 4.24 d). Während die Sulfatpartikel beim Beschuss mit Elektronen verdampfen, bleiben Rußpartikel stabil. Wie bereits in Tabelle 3.5 beschrieben, handelt es sich bei Ruß um Agglomerate mehrerer Primärpartikel mit Zwiebelschalenstruktur. Chemisch besteht Ruß hauptsächlich aus C und O (Abbildung 4.24 c, e). In manchen Spektren ist auch ein K-Peak sichtbar (Abbildung 4.24 e).

Komplexe Salze

In der Troposphäre wurden sechs, in der Stratosphäre acht komplexe Salzpartikel gesammelt. Darunter werden all jene Partikel zusammengefasst, die eine große Variabilität an Kationen aufweisen und Salze mit dem Sulfatanion bilden. Dabei handelt es sich um Elemente der Alkali- und Erdalkalimetalle (Abbildung 4.25 b und Abbildung 4.26 c). Die Partikel haben meistens eine ovale Form und einen maximalen Durchmesser von ca. 200 nm entlang der längsten Achse. Dabei sind Salze aus Alkalimetallen unter dem Elektronenstrahl weniger stabil, als Salze aus Erdalkalimetallen (vergleiche Abbildung 4.25 a und Abbildung 4.26 a, b).

Siliziumoxid (Si_xO_y)

In den stratosphärischen Proben 4 und 6 wurden jeweils zwei Siliziumoxidpartikel (Si_xO_y) gefunden. Dabei handelt es sich um Aggregate aus Nanopartikeln (≤ 10 nm) mit einem Durchmesser von ca. 100 nm. Die Partikel sind intern mit volatilen Sulfatpartikeln gemischt und werden erst beim Verdampfen dieser unter dem Elektronenstrahl sichtbar (Abbildung 4.27 a-c). In den EDX-Spektren treten nur die Elemente Si und O auf (Abbildung 4.27 d).

Eisenoxide

In Probe 5 wurde während der Gleitphase des Ballons ein extern gemischtes Eisenoxid/hydroxidpartikel mit einem Durchmesser von ca. 100 nm gefunden. Das Partikel ist ein Agglomerat aus vielen Eisenoxid(hydroxid)-Nanopartikeln (Abbildung 4.28 a). Es treten einzig die Elemente Fe und O auf.

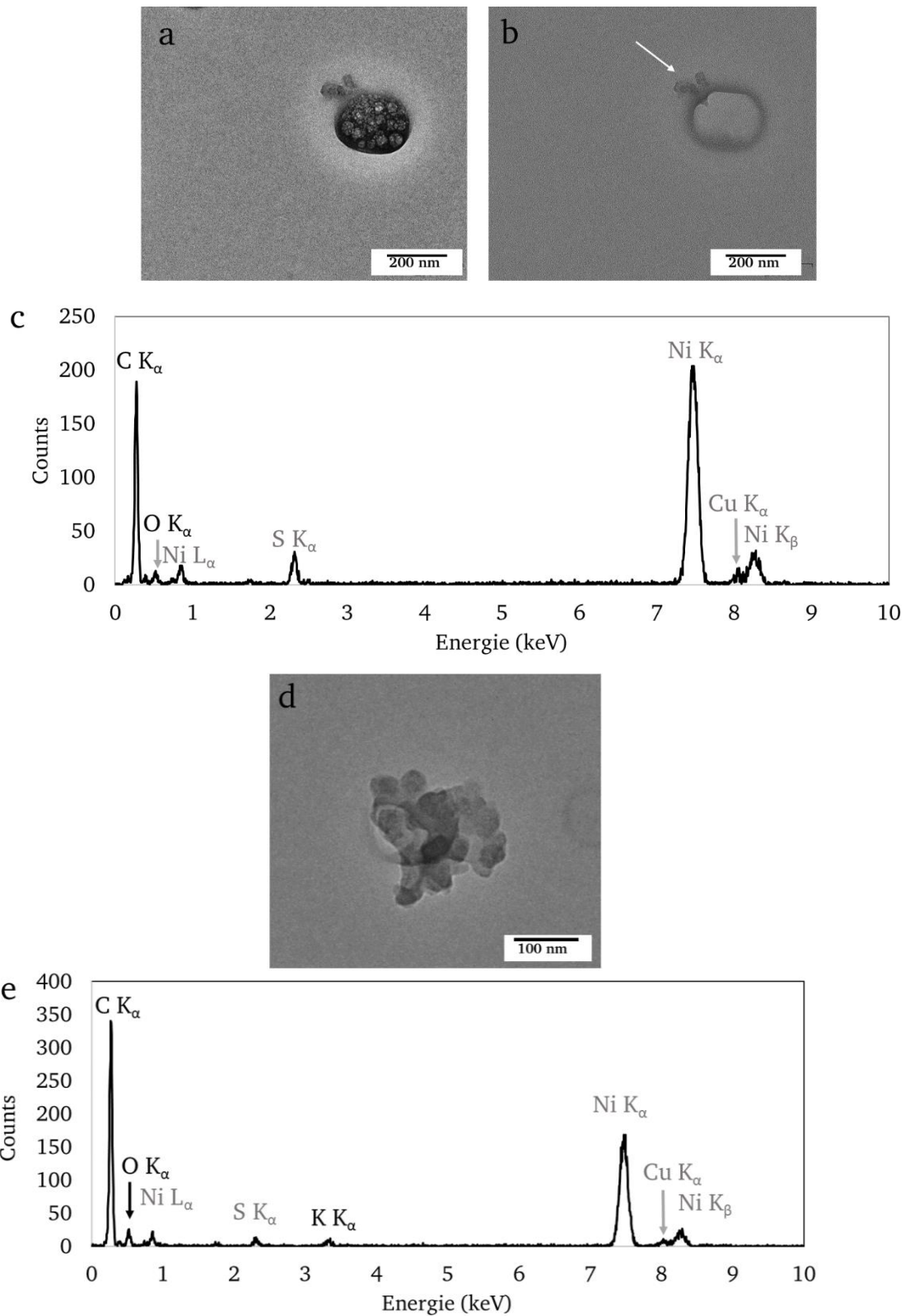


Abbildung 4.24: TEM-Aufnahme eines mit Sulfat intern gemischten Rußpartikels a) vor und b) nach Elektronenbeschuss. Das EDX-Spektrum c) zeigt nur die Elemente C und O, d) extern gemischtes Rußpartikel mit K und das zugehörige Spektrum e). Ni stammt vom Grid des TEM-Netzes, Cu vom TEM-halter und S vom Sulfat des intern gemischten Partikels bzw. Streustrahlung umgebender Partikel.

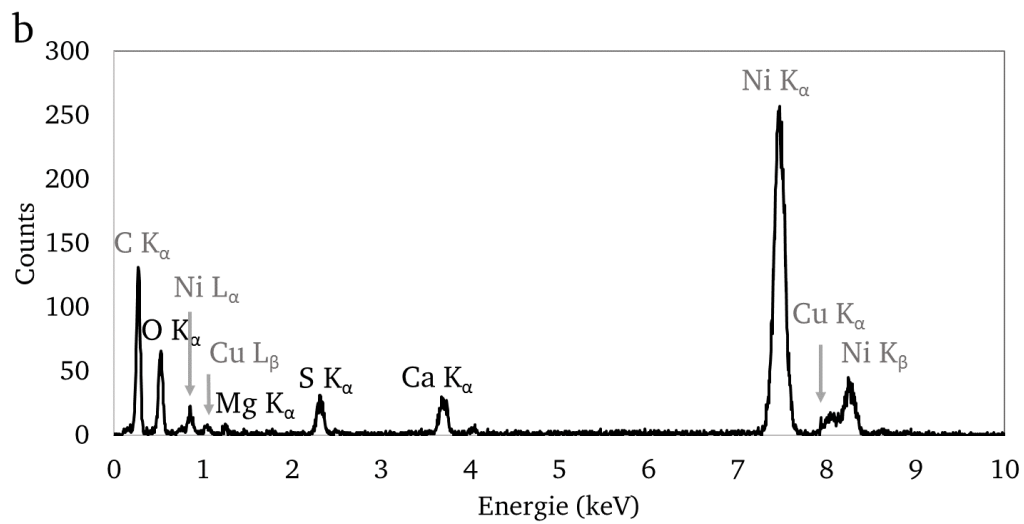
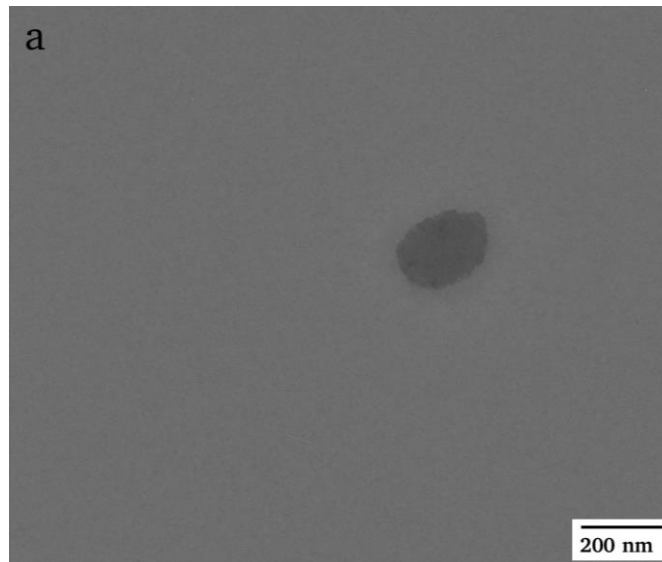


Abbildung 4.25: Stabiles komplexes Salzpartikel a) mit einem Durchmesser von ca. 200 nm. Das Spektrum b) zeigt ein Ca-reiches Sulfatpartikel, das Mg enthält. C stammt von der Folie, Ni vom Grid des Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes.

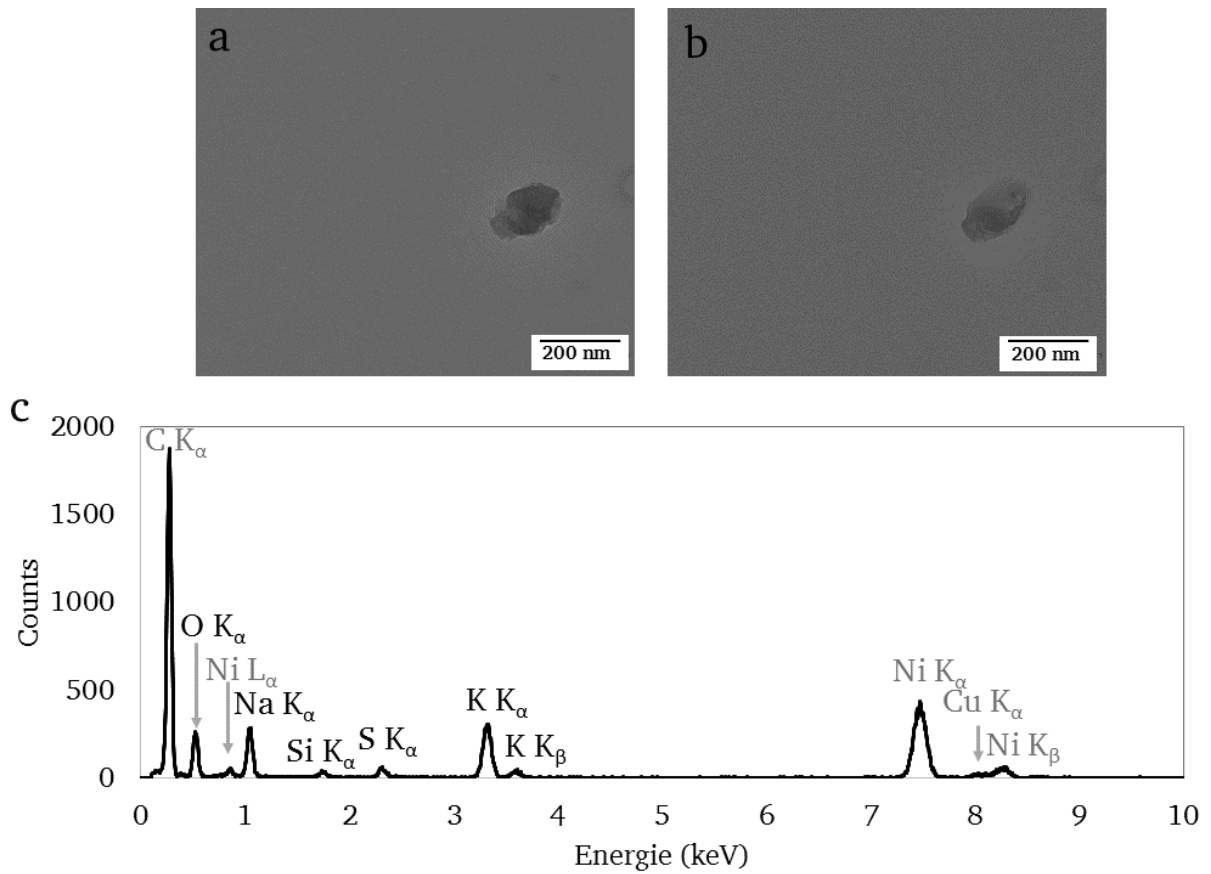


Abbildung 4.26: Bedingt stabiles komplexes Salzpartikel a) vor dem Beschuss mit Elektronen und b) danach. Das Partikel hat einen Durchmesser entlang der Längsachse von ca. 200 nm. Alkalimetalle (Na und K) bilden mit dem Sulfatanion das Partikel c). C stammt von der Folie, Ni vom Grid des Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes.

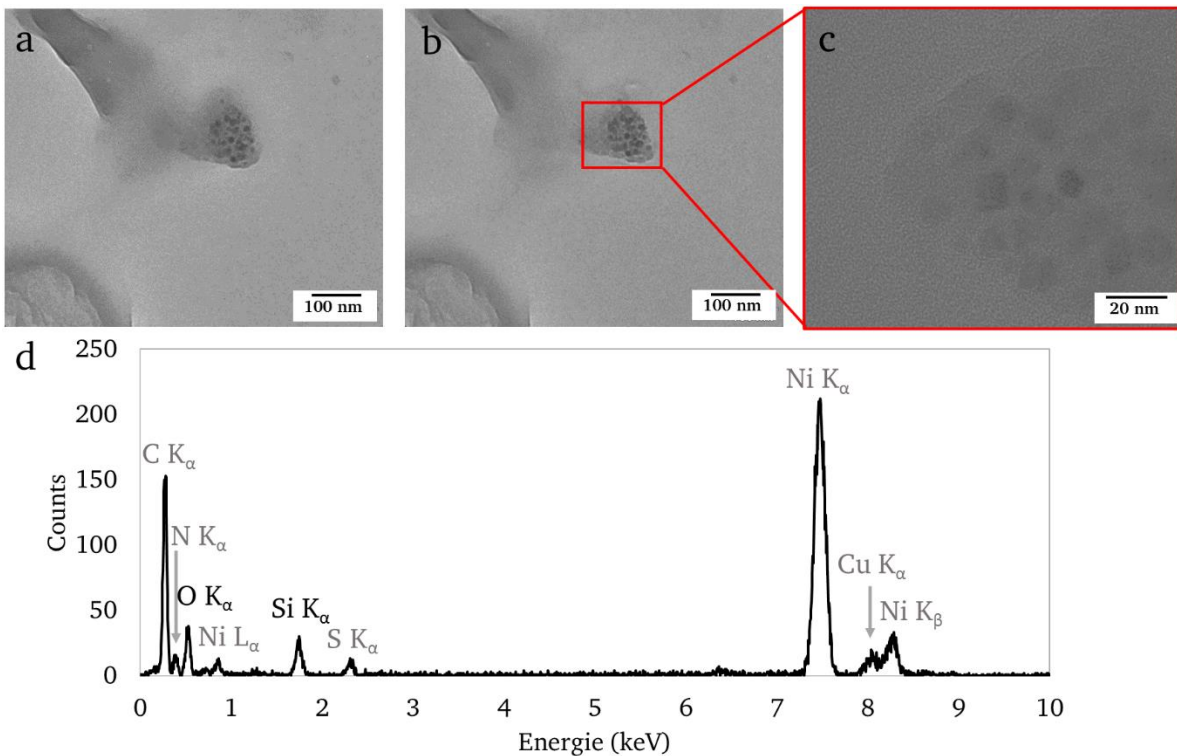


Abbildung 4.27: Intern gemischtes Siliziumoxidpartikel in Sulfat a) vor und b) nach dem Beschuss mit Elektronen. Bei Hochauflösung werden die sphärischen Nanopartikel besser sichtbar c). Die Partikel bestehen aus d) Si und O. C stammt vom TEM-Netz, N und S von dem verdampfenden volatilen Material (Ammonium/Nitrate/Sulfate), Ni vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom TEM-Netzhalter.

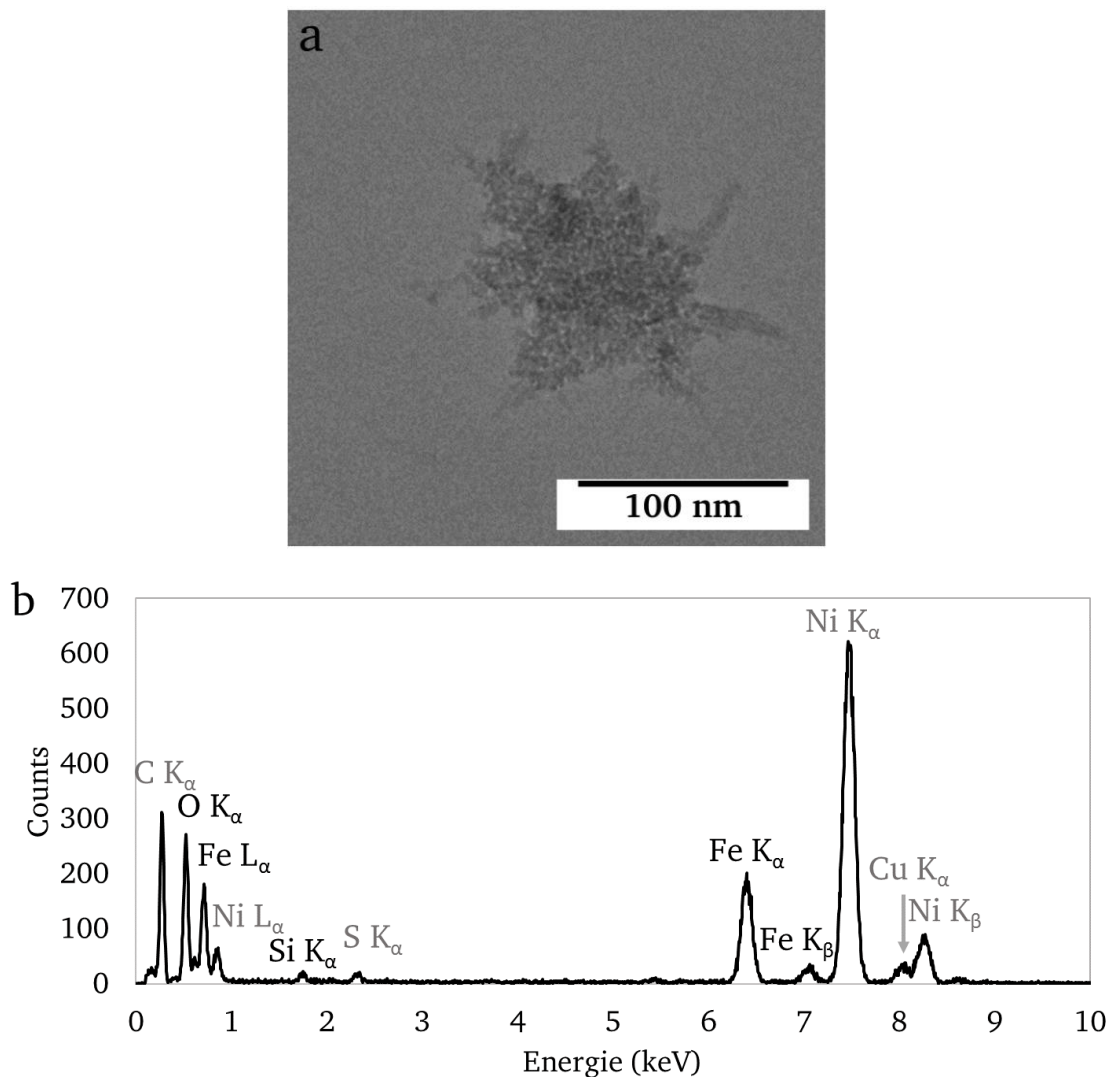


Abbildung 4.28: a) TEM-Aufnahme eines Eisenoxidpartikels. Das EDX-Spektrum b) zeigt die Elemente Fe und O. In grau unterlegt sind die Elemente C und Si, die vom TEM-Netz stammen, S von umgebenden volatilen Sulfatpartikeln, Ni vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes.

Eisen- und Magnesiumreiche Silikate

Neunzehn Fe- und Mg-reiche Silikatpartikel wurden während der Gleitphase des Ballons in der Stratosphäre gesammelt. Die Partikel sind intern mit volatilen Sulfatpartikeln gemischt. Abbildung 4.29 a) zeigt den Zustand eines solchen Partikels vor Elektronenbeschuss. In b) ist der Großteil des volatilen Materials verdampft. Hochauflösungsaufnahmen zeigen (Abbildung 4.29 c), dass viele einzelne, nanometergroße Eisen-Magnesium-Silikate zu circa 200 nm großen Partikeln agglomeriert sind. Das EDX-Spektrum zeigt die Elemente Mg, Fe, Si und O (Abbildung 4.29 d). Weiterhin wurde ein Fe-Mg-Mischpartikel gefunden (Abbildung 4.30 a), das aus mindestens 8 Kugeln mit einem Durchmesser von jeweils 42 nm und weiteren kleineren Kugeln besteht (Abbildung 4.30 b).

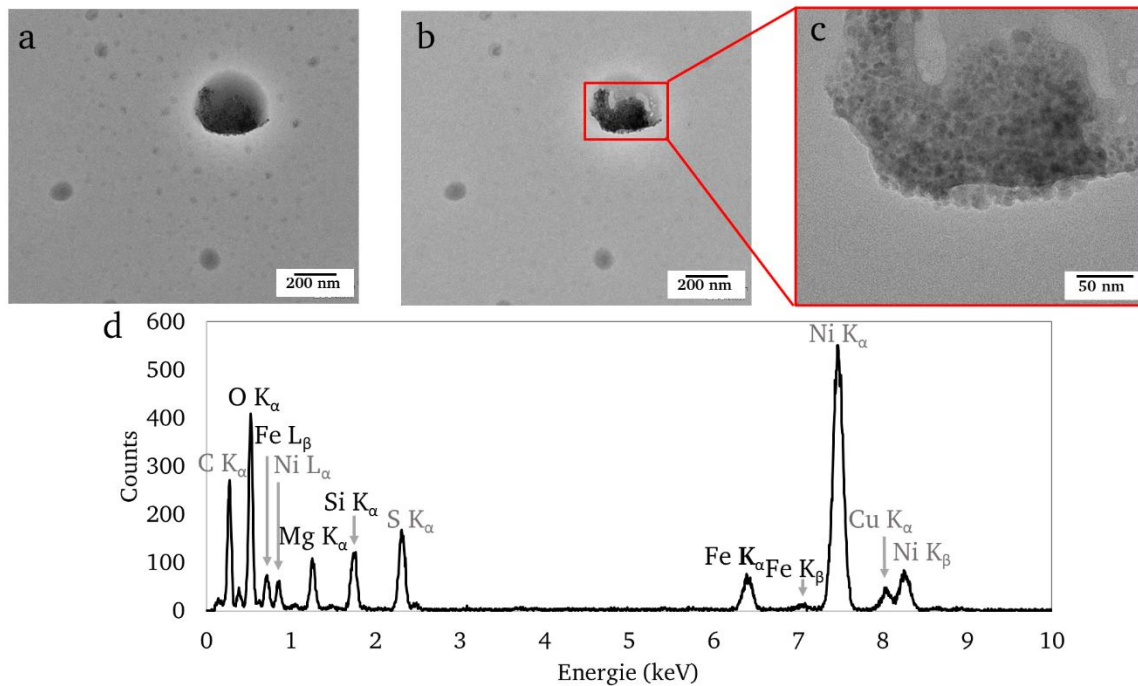


Abbildung 4.29: Eisen-Magnesiumreiche Silikate, intern mit volatilen Sulfatpartikeln gemischt. a) und b) zeigen das Partikel vor- und nach Elektronenbeschuss; c) zeigt den strahlstabilen Teil des Partikels, der ein Agglomerat aus Nanopartikeln darstellt. Die Agglomerate haben einen Durchmesser von ca. 200 nm. Sie bestehen aus den Elementen Fe, Mg, Si und O; d) in grau unterlegt sind das Element C, das vom TEM-Netz stammt, S von umgebenden volatilen Sulfatpartikeln, Ni vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes.

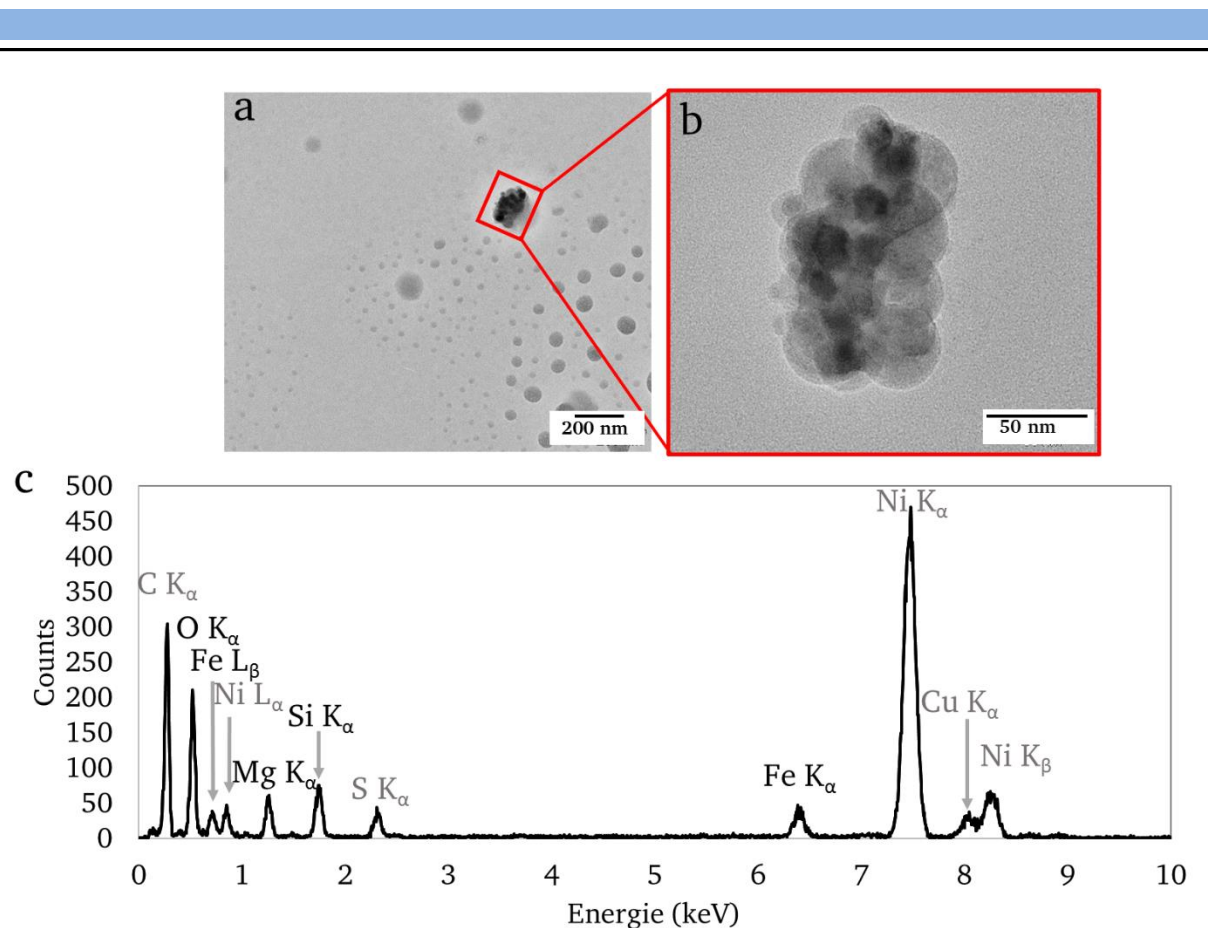


Abbildung 4.30: Fe-Mg-reiches Silikatpartikel, intern mit volatilen Sulfatpartikeln gemischt a, b). Das Partikel hat einen Durchmesser von ca. 200 nm und besteht aus Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 42 nm. Das Partikel besteht aus den Elementen Fe, Mg, Si und O. d) In grau unterlegt sind das Element C, das vom TEM-Netz stammt, S von umgebenden volatilen Sulfatpartikeln, Ni vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes.

Aluminiumoxidpartikel

Insgesamt fünf Al-oxidpartikel wurden während der Gleitphase des Ballons in 28,2 km Höhe in der Stratosphäre gesammelt. Die Partikel sind intern mit volatilen Sulfatpartikeln gemischt (Abbildung 4.31 a, b). Zusätzlich zu Al und O enthalten die Partikel geringe Gehalte der Elemente Mg, Si und Fe (Abbildung 4.31 d). Bei genauerer Betrachtung der in c) dargestellten Hochauflösungsaufnahme wird deutlich, dass die Partikel vermutlich eine Matrix aus Al-Oxid besitzen, in die die vorher beschriebenen Mg/Fe-Silikatpartikel eingebettet sind. Da aufgrund der geringen Größe der Partikel eine genauere Analyse der Chemie von Matrix und Partikeln nicht möglich war, kann auf eine genaue Verteilung der Elemente nicht geschlossen werden.

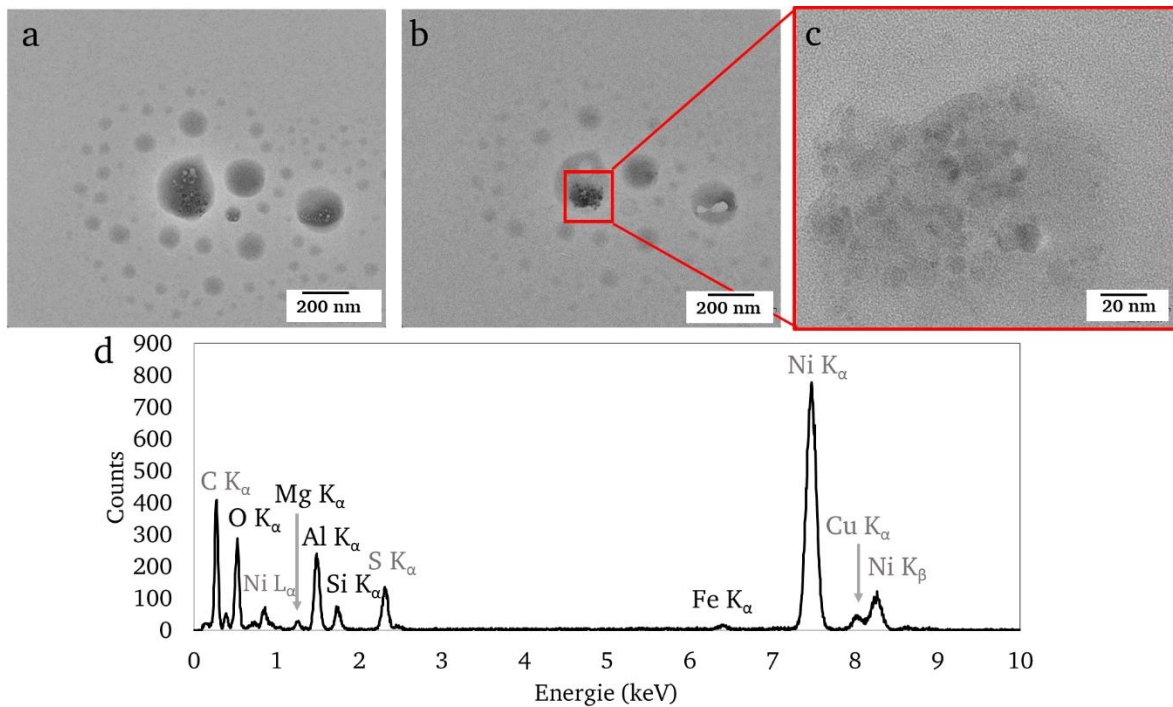


Abbildung 4.31: Al-oxidpartikel mit Mg, Fe und Si, intern gemischt mit volatilen Sulfatpartikeln (a). Der refraktäre Einschluss wird erst nach verdampfen des volatilen Materials sichtbar (b, c). Aufgrund der Ähnlichkeit einzelner sichtbarer Nanopartikel (c) kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Einschlüsse von eisen- und magnesiumreichen Silikaten in einer Aluminiumoxidmatrix handelt. Die in schwarz dargestellten Elemente in d) kommen vom Partikel. In grau unterlegt sind die Elemente C, das vom Substrat des TEM-Netzes stammt, Ni vom Grid des TEM-Netzes, Cu vom TEM-Netzhalter und S von den volatilen Sulfatpartikeln.

4.7. Diskussion

Die Anzahl der während COSPA gesammelten Partikel wird von volatilen Partikeln dominiert. Dabei zeigt sich eine Änderung der chemischen Zusammensetzung mit der Höhe. In der oberen Troposphäre bestehen die gesammelten volatilen Partikel ausschließlich aus Sulfaten (Schwefelsäuretröpfchen). In der Stratosphäre zeigen impaktierte Schwefelsäuretröpfchen einen deutlichen Saum kleinerer Tröpfchen („Halos“). Die Messungen der Chemie der volatilen Partikel von COSPA zeigen, dass Nitratpartikel über Sulfatpartikel in der Stratosphäre dominieren. Dabei handelt es sich vermutlich um Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat oder Ammoniumhydrogensulfatpartikel. Dies steht im Kontrast zu den aktuellen Kenntnissen, dass das stratosphärische, volatile Material von Schwefelsäure dominiert wird (Kremser et al., 2016). Die stickstoffreichen Partikel sind zumeist bei Impaktion länglich-rundliche Gebilde mit bis zu mehreren μm Länge.

Unterschiede in der Chemie – und damit vermutlich der Herkunft der Partikel – werden auch bei den refraktären Partikeln deutlich. In der Troposphäre wurden Ruß- und komplexe Salzpartikel gesammelt. Komplexe Salzpartikel finden sich auch noch in der ersten stratosphärischen Probe und treten danach nicht mehr auf. Dabei handelt es sich entweder um troposphärische Partikel, die schon vor der Sammlung durch natürliche Prozesse in die Stratosphäre eingetragen wurden, oder aber die Partikel wurden mit dem Ballon während des Aufstiegs in die Stratosphäre eingebracht. Ab 13 km Höhe verschwindet der Einfluss des troposphärischen Aerosols. Dort dominieren eisen- und magnesiumreiche Silikate. Weiterhin wurden fünf Aluminiumoxidpartikel, zwei Silikatpartikel und ein Eisenoxidpartikel gefunden.

4.7.1. Volatile Partikel

Es wird davon ausgegangen, dass Stratosphärische Aerosolpartikel hauptsächlich aus flüssigen Lösungen von Schwefelsäure und Wasser bestehen. Schon die anfänglichen elektronenmikroskopischen Untersuchungen stratosphärischer Partikel zeigen, dass das stratosphärische Aerosol hauptsächlich aus Schwefelsäuretröpfchen besteht, die einen Durchmesser von $0.1 - 2 \mu\text{m}$ haben (Junge et al., 1961; Junge und Manson, 1961). Diese Ergebnisse wurden später mit derselben Methodik durch Yamato und Ono, 1989 sowie Sheridan et al., 1994 gestützt. Im Kontrast dazu beschreiben einige Autoren, dass die volatilen stratosphärischen Partikel sowohl aus Ammoniumsulfat als auch Schwefelsäure bestehen (Friend und Sherwood, 1961; Mossop, 1965). Nach Modellierungen von Carslaw et al. (1997) kann die reaktive Aufnahme von stickstoffhaltigen Gasen (hier HNO_3) in die flüssigen Schwefelsäuretröpfchen erst bei Temperaturen unterhalb von 200 K erfolgen. Die niedrigsten, während BEXUS gemessenen Temperaturen lagen allerdings oberhalb von 210 K. Daher kann,

basierend auf den Modellierungen von Carslaw et al. (1997), die reaktive Aufnahme nitrathaltiger Gase ausgeschlossen werden. Das Auftreten salpetersäurehaltiger Partikel (vermutlich Salpetersäuretrihydrat) in der tropischen unteren Stratosphäre wurde bereits von Popp et al. (2006) beschrieben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Studie, sind die von Popp et al. (2006) beschriebenen salpetersäurehaltigen Partikel mit 1.7-4.7 μm im Durchmesser wesentlich größer als die sonst beschriebenen Schwefelsäuretröpfchen. Allerdings vermuten die Autoren, dass diese Partikel in der tropischen Tropopause gebildet wurden und ein Phänomen der tropischen Tropopausen- und unteren Stratosphärenregion sind. Dies bedeutet, dass ein Transport in polare Bereich nicht erfolgt. Ebenso entdeckten Voigt et al. (2008) reaktive Stickstoffpartikel in der Tropopausenregion, die sie als Beweis für das Bestehen einer tropischen Salpetersäuretrihydrat-Schicht diskutieren. Wie bereits erwähnt, traten die nitratreichen Partikel dieser beiden Studien im tropischen Bereich und nicht in der polaren Stratosphäre auf. Daher kann das Auftreten von Salpetersäuretrihydratpartikeln in der tropischen Tropopausenregion die in dieser Studie in der polaren Stratosphäre gesammelten, stickstoffhaltigen Partikel nicht erklären. Der vergleichsweise hohe N-Gehalte der volatilen Partikel ist unüblich (vgl. Kremser et al., 2016). Die Ursache dafür kann letztendlich nicht geklärt werden.

Das Auftreten von Cl in vielen der beschriebenen stratosphärischen Partikel ist nicht in Übereinstimmung mit den gegenwärtigen Erkenntnissen der Chemie stratosphärischer Partikel. Während das Auftreten gasförmiger Chlorspezies in der Stratosphäre weitläufig bekannt ist (HCl, HOCl, ClONO₂, ClO), gibt es keine Literatur über chlorhaltige, volatile stratosphärische Partikel, oberhalb der niedrigen Temperaturen innerhalb des polaren Vortex. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse chlorhaltiger Sulfat/Nitrat-Mischpartikel in der arktischen Hemisphäre im Spätherbst verwunderlich. Leider ist es nicht möglich mittels TEM-EDX Rückschlüsse über die Phase der detektierten Partikel zu ziehen. Eine Kontamination der Proben durch Ausgasung des Ballons kann ausgeschlossen werden, da EDX-Messungen gezeigt haben, dass diese nur aus C besteht und kein N enthält. Auch das Ausgasen der thermischen Isolierung durch starke solare Bestrahlung in der Stratosphäre (Abbildung 4.19b) kann ausgeschlossen werden, da Messungen an diesem Material gezeigt haben, dass diese nur aus den Elementen C und O besteht.

Weiterhin ungeklärt bleibt die Herkunft des hohen Anteils von Kohlenstoff (> 50 Gew. %) in den volatilen Partikeln (Abbildung 4.23). Bei Messungen auf mit Kohlenstoff beschichteten TEM-Grids ist zwar davon auszugehen, dass mittels EDX ein beträchtlicher Anteil Kohlenstoff gemessen wird. Ein hoher Kohlenstoffanteil des volatilen Materials wurde allerdings auch auf dem Ni-Grid des Netzes gemessen, der keinen Kohlenstoff enthält. Grundsätzlich besteht immer eine Möglichkeit der Kondensation von Gasen aus der Umgebungsluft auf gesammelten

Partikeln beim Ein- und Ausbau der Proben in den Sammler bzw. den Probenhalter für Messungen im Mikroskop. Dies erscheint aber aufgrund bisheriger Erfahrungswerte in der Sammlung und Messung atmosphärischer Partikel eher unwahrscheinlich. Zumindest für den hohen Kohlenstoffanteil sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass dieses Element bei der quantitativen Analyse im EDX vergleichsweise schlecht angeregt wird und damit der C-Anteil bei der ZAF-Korrektur drastisch überschätzt werden kann. Aus den beschriebenen Gründen kann also davon ausgegangen werden, dass der C-Anteil in den volatilen Partikeln deutlich geringer ist, als in den verschiedenen Abbildungen dargestellt.

4.7.2. Refraktäre Partikel

Insgesamt wurden während der BEXUS Kampagne siebenundfünfzig refraktäre Partikel gesammelt. Davon entstammen 11 Partikel der Troposphäre (Probe 1), 9 Partikel der Übergangssprobe zwischen oberer Troposphäre und unterer Stratosphäre (Probe 2) und 37 Partikel aus der Stratosphäre (Proben 3 bis 8). Im Folgenden sollen die einzelnen Partikelgruppen getrennt voneinander diskutiert werden. Dabei stellt die Diskussion über troposphärische Partikel nur einen kurzen Abriss dar, da das Ziel der vorliegenden Arbeit die Identifizierung und Quellenzuordnung stratosphärischer Partikel ist. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass alle auftretenden Rußpartikel in den ersten beiden Proben und damit vermutlich ausschließlich in der Troposphäre gesammelt wurden (Proben 1, 2). Komplexe Salzpartikel treten sowohl in der Troposphäre, als auch in der Stratosphäre auf. Alle weiteren Partikelgruppen wurden einzig in der Stratosphäre gefunden. Von den gesammelten refraktären stratosphärischen Partikeln haben Fe/Mg-reichen Silikate die größte Häufigkeit ($n = 19$). Weiterhin wurden ein Eisenoxidpartikel, fünf aluminiumreiche Partikel und vier Siliziumoxidpartikel gefunden.

Ruß

Ruß wurde nur in der Troposphäre und der Übergangssprobe zwischen Troposphäre und Stratosphäre gefunden. Er tritt entweder extern gemischt oder als interne Mischung mit volatilen Sulfatpartikeln auf. Die interne Mischung von Rußpartikeln mit Sulfataerosol ist bereits bei Pósfai et al., 1999 beschrieben. Dort werden Flugzeugemissionen und Biomasseverbrennung als die wahrscheinlichste Quelle für Ruß benannt. Da auch einige der Rußpartikel K enthalten, ist davon auszugehen, dass es sich bei der Mehrzahl um Emissionsprodukte aus der Biomasseverbrennung handelt (z.B. Andreae et al., 1983; Kocbach et al., 2005; Tumlova et al., 2010). Rußpartikel können in der Stratosphäre als Kondensationskerne (Cloud Condensation Nuclei, CCN) fungieren, indem Schwefelsäure auf der Oberfläche der Rußpartikel kondensiert (Rogaski et al., 1997; Yu und Turco, 1998). Da

keine Rußpartikel in den rein stratosphärischen Proben gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass Ruß der Probe 2 in der Troposphäre gesammelt wurde.

Komplexe Salze

Komplexe Salzpartikel wurden sowohl in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre gesammelt. Aufgrund der Tatsache, dass nur ein geringer Anteil der Partikel (insbesondere im Vergleich zu den Sulfatpartikeln, die der volatilen Gruppe zugeordnet wurden) unter dem Elektronenstrahl verdampft, wird diese Gruppe, im Gegensatz zu anderen Publikationen (Vester et al., 2007) den refraktären Partikeln zugeschrieben. Auch wenn es sich bei den komplexen Salzen immer um Partikel mit Sulfatanionen handelt, zeigen diese im Gegensatz zu den volatilen NH_3SO_4 / NH_4HSO_4 / H_2SO_4 -Partikeln, das zusätzliche Auftreten der Elemente K, Na, Ca und oder Mg. In der Troposphäre ist das Auftreten von strahlstabilen Sulfatpartikeln, die hauptsächlich Na enthalten, mit gealtertem Seesalz zu erklären. Komplexe Salzpartikel sind in der Troposphäre weit verbreitet (Murphy et al., 2006; Vester et al., 2007). Sowohl in den troposphärischen, als auch den stratosphärischen Proben dominieren allerdings volatile Nitrat-/Sulfatpartikel, die keine der genannten Kationen enthalten und neben ihrer einfacheren Chemie aufgrund der wesentlich höheren Volatilität nicht den refraktären Partikeln zugeordnet werden. Die in der Stratosphäre gesammelten komplexen Salzpartikel entstammen den Proben 3, 4 und 7. Neben Ruß sind komplexe Salzpartikel die einzige refraktäre Partikelgruppe, die in der Troposphäre und der Stratosphäre auftritt. Generell ist es möglich, dass troposphärische Partikel während des Aufstiegs entweder mit der „personal cloud“ des Ballons in die Stratosphäre eingebracht wurden, oder am Ballon oder der Gondel anhafteten, sich in der Stratosphäre wieder lösten und dann erst dort vom Impaktor gesammelt wurden. Da alle anderen Partikelgruppen allerdings entweder nur in der Troposphäre oder nur in der Stratosphäre auftreten, ist es möglich, dass es sich bei den gefundenen stratosphärischen komplexen Salzpartikeln um dort vorkommende Spezies handelt.

Siliziumoxide (Si_xO_y)

Siliziumoxidpartikel treten nur in stratosphärischen Proben auf. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den in der Stratosphäre auftretenden Partikeln nicht um mitgeschleppte Partikel aus der Troposphäre handelt. Rietmeijer et al. (2016) fanden mehrere Siliziumoxidpartikel während eines stratosphärischen Ballonflugs auf 31.6-33.7 km, die sie mit der Herkunft aus ordinären oder kohligen Chondriten erklären. In elektronenmikroskopischen Studien (Sheridan et al., 1994; Chen et al., 1998) wurden siliziumreiche Partikel gefunden, deren Morphologie als „smooth spheres“ beschrieben wird. Da die Autoren keine Aufnahmen dieser Partikel zeigen und auch die Größe der Partikel nicht beschrieben wird, ist eine Aussage

dazu, ob es sich bei den gefundenen Partikeln um dieselben wie in der vorliegenden Studie handelt, schwierig. Nach von Zahn (2005) stellen Partikel in der Größenordnung von 20 μm bis 2 mm die größte Anzahl des in die Atmosphäre eintretenden Materials dar. Diese Partikel verdampfen nahezu vollständig in der Mesosphäre in Höhen von 75-120 km (Megner et al., 2008). Dieser Ablationsprozess hinterlässt Dämpfe, die in Form von nanometergroßen, langlebigen meteorischen Staubpartikeln (**Mesospheric Smoke Particles; MSP**) rekondensieren (Hunten et al., 1980; Kalashnikova et al., 2000; Plane, 2012). Die MSPs bilden Cluster in der Größenordnung von einem bis mehreren hundert nm. Bezogen auf die Morphologie könnte es sich bei den Siliziumoxidpartikeln durchaus um rekondensierte Gase handeln, die sphärische Partikel bilden. Nach Murphy et al. (2013) ist es weiterhin möglich, dass es sich vormals um die weiter unten beschriebenen Fe/Mg-reichen Silikate meteorischen Ursprungs gehandelt hat, wobei sich Fe und Mg in kondensierter Schwefelsäure gelöst haben.

Eisenoxide

Ein eisenreicher Partikel wurde während der Gleitphase in der Stratosphäre gesammelt. Das Auftreten eisenreicher Partikel in der Stratosphäre ist weitläufig beschrieben. In einer aktuellen Studie beschreiben Ebert et al. (2016), dass 20% der refraktären Partikel in der Stratosphäre eisenreich sind. Die Partikel stellen Agglomerate aus Kugeln dar, die bereits von Bigg et al. (1970) als „a bunch of grapes“ beschrieben wurden und aufgrund ihrer Morphologie ein Indiz für Hochtemperaturprozesse bilden. Die Größe der von Ebert et al. (2016) beschriebenen, eisenreichen Partikel ist unterhalb von 500 nm. Xu et al. (2001) fanden 27 eisenreiche Partikel in der unteren Stratosphäre. In Anlehnung an Mossop (1965) interpretieren Xu et al. (2001) die Herkunft dieser Partikel als extraterrestrisch. Bereits im Jahr 1989 beschreiben Zolensky et al. (1989) zwei verschiedene eisenreiche Partikeltypen, die entweder sehr hohe oder gar keine Schwefelgehalte aufweisen. Aufgrund des Anstieges der Partikelanzahl aus dieser Gruppe im Verlauf der Studie, schließen die Autoren, dass die Partikel von Raumfahrtaktivitäten und dem Wiedereintritt von verglühendem Weltraummaterial stammen. Ein Indiz für die Herkunft der eisenreichen Partikel dieser Studie, zeigen Hua und Buseck (1998). Die Autoren beschreiben Kugeln aus Fe_3O_4 , die in kohlenstoffreichen Chondriten auftreten. Generell ist ein Vergleich mit Partikeln dieser Studie, wie auch in den vorhergehend erwähnten Studien schwierig, da sie nur wenige Details über die gefundenen Partikel berichten.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, dass Eisenoxid/hydroxidpartikel instrumentelle Artefakte von eisenreichem Material darstellen. Diese Partikel wurden insbesondere als Artefakte von Flugzeugen und des Einlassmaterials bei Flugzeugkampagnen beobachtet (vgl. Murphy et al., 2004). Da diese Studie an Bord eines Ballons durchgeführt wurde, sollte diese Quelle keinen

Einfluss auf die gesammelten Partikel haben. Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei dem gefundenen Eisenoxidpartikel nicht um einen Artefakt handelt, ist die Tatsache, dass das Partikel ein Agglomerat vieler sphärischer Primärpartikel darstellt, die eine Herkunft aus Aufschmelzungsprozessen indizieren. Aufgrund der Morphologie der Partikel ist also davon auszugehen, dass es sich um extraterrestrisches Material natürlicher oder anthropogener Herkunft handelt (in Anlehnung an oben beschriebene Quellen).

Eisen- und Magnesiumreiche Silikate

Neunzehn, intern mit Sulfatpartikeln gemischte eisen- und magnesiumreiche Silikatpartikel wurden während der Gleitphase in der Stratosphäre gesammelt. In der Literatur werden Silikate als die häufigste refraktäre Komponente in der Stratosphäre beschrieben. In den meisten Fällen wird die Herkunft dieses Materials mit extraterrestrischen Quellen (interplanetarer Staub oder chondritisches Material) erklärt. Als mineralogische Komponenten kommen insbesondere Orthopyroxene ($(\text{Fe,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$; Mischkristallreihe zwischen Enstatit und Ferrosilit), als auch Olivine ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$; Mischkristallreihe zwischen Forsterit und Fayalit) in Frage. Um die Chemie der gesammelten Partikel mit Werten aus der Literatur vergleichen zu können, wurden Elementverhältnisse der Elemente Fe und Mg relativ zu Si gebildet (Tabelle 4.6). Ob die Partikel eher den Orthopyroxenen oder den Olivinen zugeordnet werden können, lässt sich über das $(\text{Fe}+\text{Mg})/\text{Si}$ –Verhältnis bestimmen. Entsprechend ihrer chemischen Formel, gehören Partikel mit einem Verhältnis von ~ 1 zu den Orthopyroxenen, solche mit einem Verhältnis von ~ 2 zu den Olivinen. Das Elementverhältnis $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ zeigt an, ob das Partikel eher eisenreich (Werte ≥ 0.5) oder magnesiumreich (Werte < 0.5) ist. Wie Tabelle 4.5 zu entnehmen ist, sind die meisten Partikel auf Grund ihres $(\text{Fe}+\text{Mg})/\text{Si}$ -Verhältnisses den Orthopyroxenen zuzuordnen. Weiterhin ist ersichtlich, dass die meisten Partikel mehr Mg als Fe enthalten. Aus diesem Grund können die meisten Partikel als Mg-reiche Orthopyroxene (Enstatit) interpretiert werden, wobei einige dieser Partikel eher Fe-reich sind (Ferrosilit) oder zu den Mg-reichen Olivinen gezählt werden können.

Als Quellen für die beschriebenen Partikel kommen aufgrund ihrer Chemie Vulkanismus, bodennaher Staub und extraterrestrisches Material in Frage. Es wird davon ausgegangen, dass der Eintrag vulkanischen Materials in die Stratosphäre einen Vulkanausbruch mit einem VEI ≥ 4 benötigt. Aufgrund des Ausbleibens von rezenten Vulkanausbrüchen eines Ausmaßes von beispielsweise Mt. St. Helens (1980), El Chichón (1982) und Pinatubo (1991) wird der gegenwärtige Zustand der Stratosphäre als vulkanisch unbeeinflusst interpretiert. Zwar ist es möglich, dass kleinere Vulkanausbrüche in tropischen Regionen vulkanisches Material in die

Stratosphäre transportieren, die letzte vulkanische Aktivität auf der Nordhalbkugel vor der Sammlung fand allerdings nahezu ein Jahr zuvor mit dem Ausbruch des Fogo (Kapverdische Inseln) und Kilauea (Hawai), jeweils im November 2014 statt. Rasterelektronischen Aufnahmen von Schumann et al. (2011) von vulkanischen Silikatpartikeln zeigen, dass diese größer als 500 nm sind und ihre Morphologie durch scharfe Ecken gekennzeichnet ist.

Tabelle 4.5: Elementverhältnisse von Mg, Fe und Al relativ zu Si, sowie Zuordnung zu Orthopyroxenen oder Olivinen.

| Elementverhältnis | Mg/Si | Fe/Si | Al/Si | (Fe+Mg)/Si | Fe/(Mg+Fe) |
|-------------------|-------|-------|-------|------------|------------|
| Partikelnnummer | | | | | |
| 1 | 0.79 | 0.57 | 0.08 | 1.35 | 0.42 |
| 2 | 0.86 | 0.68 | 0.12 | 1.54 | 0.44 |
| 3 | 1.26 | 0.81 | 0.06 | 2.07 | 0.39 |
| 4 | 0.61 | 0.62 | 0.05 | 1.23 | 0.51 |
| 5 | 0.83 | 0.56 | 0.02 | 1.39 | 0.40 |
| 6 | 0.64 | 0.38 | 0.05 | 1.03 | 0.37 |
| 7 | 0.78 | 0.41 | 0.04 | 1.18 | 0.34 |
| 8 | 0.64 | 0.58 | 0.03 | 1.22 | 0.48 |
| 9 | 0.92 | 0.56 | 0.04 | 1.48 | 0.38 |
| 10 | 0.97 | 0.79 | 0.10 | 1.76 | 0.45 |
| 11 | 0.62 | 0.60 | 0.00 | 1.22 | 0.49 |
| 12 | 0.34 | 0.53 | 0.00 | 0.88 | 0.61 |
| 13 | 0.46 | 0.31 | 0.00 | 0.77 | 0.41 |
| 14 | 0.67 | 0.58 | 0.00 | 1.25 | 0.46 |
| 15 | 0.43 | 0.53 | 0.00 | 0.97 | 0.55 |
| 16 | 0.60 | 0.57 | 0.00 | 1.16 | 0.49 |
| 17 | 0.49 | 0.42 | 0.00 | 0.91 | 0.46 |
| 18 | 0.61 | 0.45 | 0.00 | 1.06 | 0.43 |
| 19 | 0.59 | 2.99 | 0.02 | 3.58 | 0.84 |

Vergleiche mit großen Mineralkörnern in chondritischen Aggregaten interplanetarer Staubpartikel zeigen, dass diese hauptsächlich aus stark Mg-reichen Olivinen sowie Mg-reichen Pyroxenen bestehen (Rietmeijer, 2005).

Nach Rietmeijer (2005) lassen sich interplanetare Staubpartikel nach ihrer Morphologie in chondritische und nicht-chondritische Partikel unterteilen. Dabei können sowohl Olivine als auch Mg-reiche Silikate je nach Morphologie in beide dieser Gruppen fallen. Daher lässt alleine die Morphologie als Unterscheidungskriterium keine weitere Einordnung der Partikel zu. Rietmeijer (2005) beschreibt die durchschnittliche chemische Zusammensetzung chondritisch aggregierter IDPs, Bulk CI (benannt nach Chondrit Ivuna) und CM (benannt nach Chondrit Mighei) sowie die CI Matrix (Tabelle 4.6). All diese Materialien weisen eine feine Körnung auf, enthalten Fe-arme Olivine und Pyroxene. Zusätzlich enthalten die beschriebenen extraterrestrischen Materialien >4 wt% C und S. Letzteres ist für die hier beschriebenen Partikel schwierig zu zeigen, da die TEM-Folie aufgrund der geringen Größe der Partikel ein dominantes C-Signal im EDX-Spektrum zeigt und Schwefel das Hauptelement der intern gemischten Sulfatpartikel darstellt.

Tabelle 4.6: Durchschnittliche Zusammensetzung chondritisch aggregierter IDPs (at%) im Vergleich mit der CI (benannt nach Chondrit Ivuna) Matrix, meteoritischem CI und CM (benannt nach Chondrit Mighei) Bulkzusammensetzung (nach Rietmeijer, 2005) der Elemente Mg, Fe und Al zu Si.

| | IDP Aggregate | Bulk CI | CI Matrix | Bulk CM |
|-------|-------------------|---------|-----------|---------|
| Mg/Si | 0.85 ± 0.15 | 1.06 | 0.92 | 1.04 |
| Fe/Si | 0.63 ± 0.26 | 0.90 | 0.54 | 0.84 |
| Al/Si | 0.063 ± 0.023 | 0.085 | 0.093 | 0.084 |

In Abbildung 4.32 werden die Elementverhältnisse der untersuchten Partikel mit den Werten aus Tabelle 4.6 verglichen, um einordnen zu können, welchem dieser extraterrestrischen Materialien diese am ehesten entsprechen. Zum besseren Vergleich werden dazu die gemessenen Element/Si-Verhältnisse durch die des jeweiligen extraterrestrischen Materials geteilt und in einem Histogramm mit Klassenbreite 0.2 eingeteilt.

Außer Partikel 19 liegen alle untersuchten Partikel bezüglich ihres Element/Si-Verhältnisses im maximal 2-fachen Bereich zu extraterrestrischem Material. Wie in Abbildung 4.32 erkennbar ist, sind die untersuchten Partikel in Bezug auf Mg geringfügig abgereichert. Die Partikel sind zu Bulk CI und Bulk CM für Fe abgereichert, für IDP-Aggregate und die CI Matrix stimmen die Fe-Gehalte gut überein. Auch Al ist bezogen auf Bulk CI und Bulk CM abgereichert, die Werte für IDP Aggregate und die CI Matrix streuen um 1. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass es sich bei den untersuchten Partikeln vermutlich um Aggregate von IDPs oder Überbleibsel der CI Matrix handelt. Eine Abreicherung von Mg relativ zu Si in stratosphärischen

Partikeln extraterrestrischer Herkunft ist von Ebert et al. (2016) und Floss et al. (1996) beschrieben. Dies wird durch die höhere Volatilität und das damit einhergehende, schnellere, partielle Verdampfen volatiler Elemente beim Eintreten von Partikeln in die Atmosphäre erklärt (Rietmeijer, 2000). Nach Rietmeijer (2000) resultieren daraus oftmals signifikant verschiedene Elementverhältnisse von IDPs zu chondritischem Material. Aufgrund der Morphologie der Partikel – Aggregate vieler Nanopartikel – ist es also durchaus möglich, dass diese Aggregate Reste ablatierten Materials darstellen. Somit kann die Abweichung der Elementverhältnisse zu chondritischem Material und die daraus resultierende größere Ähnlichkeit zu IDPs erklärt werden.

Beim Vergleich der gefundenen Partikel mit Partikelsammlungen aus der Stratosphäre lassen sich Ähnlichkeiten zu verschiedenen Partikelgruppen unterschiedlicher Autoren finden.

Die hier beschriebenen Partikel ähneln bezüglich der Chemie den von Ebert et al. (2016) beschriebenen Silikaten. Das Auftreten von Partikeln krustalischer Zusammensetzung in stratosphärischen Partikelproben wird von Kordesh et al. (1983), Sheridan et al. (1994) und Chen et al. (1998) beschrieben. Dabei bezeichnet „krustalisch“ Si-reiche Partikel mit wechselndem Anteil weiterer Elemente, darunter Mg, Fe und Al. Dies impliziert beim Leser eine terrestrische Herkunft der Partikel. Allerdings genügt, wie bereits gezeigt, die Chemie einzelner Partikel als Merkmal nicht, um eine exakte Zuweisung der Partikel zu einer Quelle zu gewährleisten. Daher können Partikel mit krustalischer Zusammensetzung durchaus auch einer extraterrestrischen Quelle entstammen. Final wird von den Autoren die exakte Quelle der Si-reichen Partikel nicht diskutiert. Der relative Anteil Si-reicher Partikel steigt in der Stratosphäre mit abnehmender Partikelgröße (Kordesh et al., 1983).

Siliziumreiche Aggregate aus < 100 nm großen Primärpartikeln wurden von Mackinnon et al. (1982) während zwei Stratosphärenflügen gesammelt. Neben Si treten die Elemente Fe, Mg, S, Al und Cr in chondritischen Häufigkeiten auf. Daher werden die Partikel extraterrestrischem Ursprung zugesprochen.

Der Mischungszustand silikatischer Partikel wird von Sheridan et al. (1994) und Chen et al. (1998) beschrieben. Refraktäre Partikel mit einem Durchmesser < 500 nm liegen als interne Mischungen mit volatilen Sulfatpartikeln vor. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Mg/Fe-reichen Silikate als Kondensationskerne für umgebende, schwefelhaltige Gase dienen können.

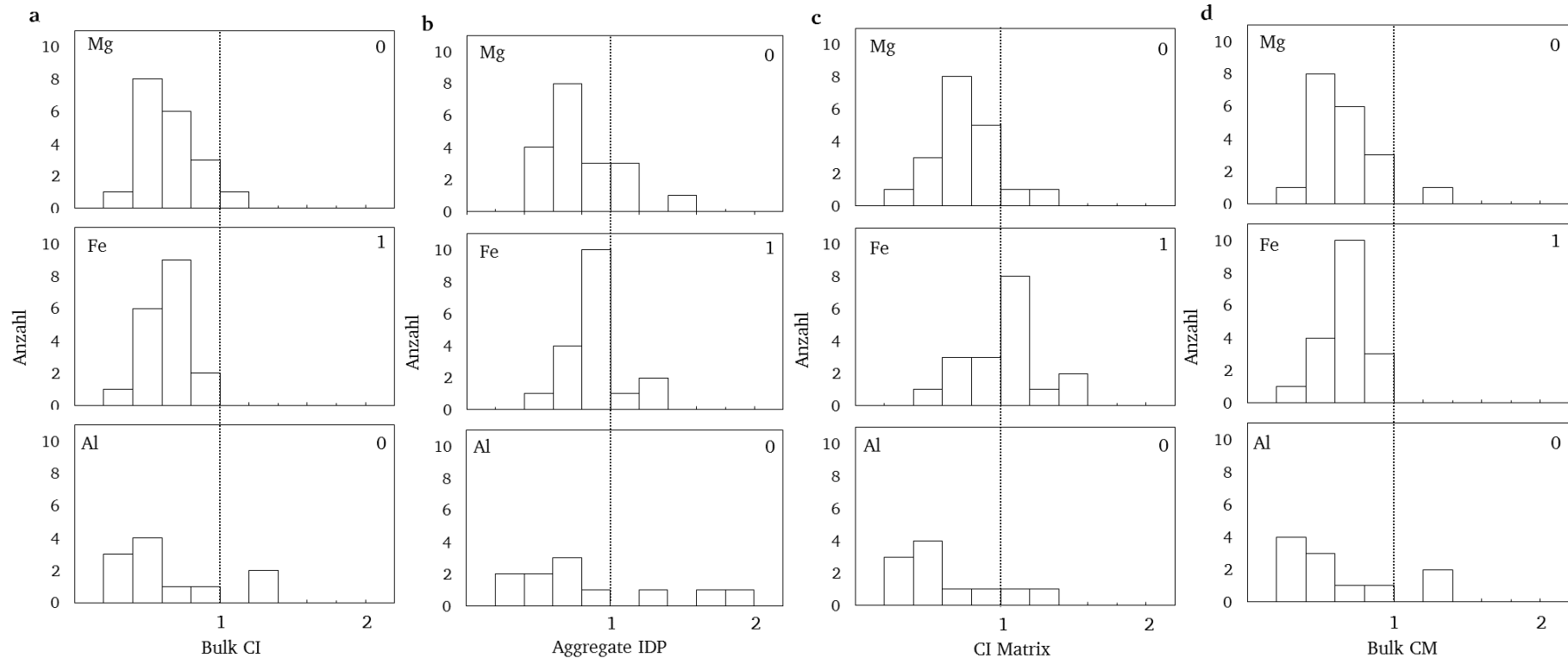


Abbildung 4.32: Histogramm des relativen Verhältnisses der Elemente Mg, Fe und Al zu Si, normalisiert zur durchschnittlichen Zusammensetzung nach Rietmeijer, 2005 (Tabelle 4.6); a) der chondritischen durchschnittlichen Zusammensetzung CI (Bulk CI; bennant nach Chondrit Ivuna) b) IDP Aggregaten, c) der CI Matrix und d) der chondritischen durchschnittlichen Zusammensetzung CM (Bulk CM; benannt nach Chondrit Mighei) von 19 stratosphärischen Partikeln. Klassenbreite=0.2. Acht Partikel enthalten kein Al und sind daher im Si/Al-Verhältnis nicht dargestellt. Die Elementverhältnisse von Partikeln mit Element zu Si-Verhältnissen größer als 2 werden jeweils in der rechten oberen Ecke gezeigt.

Aufgrund des weitreichenden Vorkommens sowohl von olivin-, als auch orthopyroxenhaltigen terrestrischen Gesteins, können bodennahe Quellen für das Auftreten der Partikel nicht ausgeschlossen werden. Nach der Aufwirbelung von Partikeln bedarf es allerdings eines Transportmechanismus, um die Partikel in die Stratosphäre zu transportieren. Je größer die Partikel, desto schneller sedimentieren sie aufgrund der Schwerkraft wieder zu Boden. Die geringe Größe der gefundenen Partikel erhöht also die Möglichkeit, dass diese durch Prozesse wie Konvektion in tropischen Gebieten und weitere Hebungen durch die Brewer-Dobson-Zirkulation, Tropopausenfaltung, isentropischen Transport, Zyklongenese oder Warm Conveyor Belts in die Troposphäre gelangen können. Allerdings widerspricht die Morphologie der Partikel dieser Theorie. Aus Studien von Wüstenstäuben ist bekannt, dass silikatische Partikel, die bspw. Wüstenstäuben entstammen, eher kantig sind und einen größeren Durchmesser besitzen, als die hier beobachteten Partikel. Daher handelt es sich bei den hier beschriebenen Quellen vermutlich um Partikel extraterrestrischen Ursprungs. Eine endgültige Klärung könnte allerdings nur eine isopenchemische Untersuchung (Nano SIMS) bieten, um festzustellen, ob die Isotopie der gefundenen Partikel denen von terrestrischem oder extraterrestrischem Material entspricht.

Aluminiumoxidpartikel

Ebenso wie Fe/Mg-reiche Silikate, treten Al-oxidpartikel als interne Mischungen mit volatilen Sulfatpartikeln auf. Morphologisch unterscheiden sich diese Partikel geringfügig von den Mg/Fe-reichen Silikaten. Elementverhältnisse zu Si zeigen, dass die Partikel in ihren Mg- und Fe-Verhältnissen ähnliche Werte wie die Fe/Mg-reichen Silikate haben, in Al allerdings stark angereichert sind (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Elementverhältnisse von Mg, Fe und Al relativ zu Si für fünf Al-reiche Partikel.

| Partikelnummer | Mg/Si | Fe/Si | Al/Si |
|----------------|-------|-------|-------|
| 20 | 1.55 | 0.86 | 4.73 |
| 21 | 0.42 | 0.41 | 2.06 |
| 22 | 0.39 | 0.20 | 3.69 |
| 23 | 0.51 | 0.44 | 4.05 |
| 24 | 0.79 | 0.74 | 3.82 |

Bei den häufigsten in der Stratosphäre beschriebenen Al-reichen Partikeln, handelt es sich um Al-Oxid-Kugeln (englisch Aluminumoxide spheres; AOS). Ihre Herkunft wird dem Antrieb von

Raketen zugeschrieben. Da die in dieser Gruppe beschriebenen Partikel keine sphärische Morphologie vorweisen, kann Raketenantrieb als Quelle der Partikel ausgeschlossen werden.

Hinweise auf die Herkunft der Al-oxidpartikel lassen sich bei Flynn et al (1982), Mackinnon et al. (1982) und Zolensky et al. (1985) finden. Die Autoren beschreiben morphologische Ähnlichkeiten aluminiumreicher Partikel mit „chondritischen“ Aggregaten (Flynn et al., 1982) und halten eine terrestrische Quelle aufgrund der Verschiedenheit zu gewöhnlichem terrestrischem Staub für unwahrscheinlich. Alternativ favorisieren Flynn et al. (1982) extraterrestrischen Staub und hypothetisieren rekondensierte meteorische Bruchstücke als mögliche Quelle. Ebenso interpretieren Mackinnon et al. (1982) die Herkunft der von ihnen gefundenen Al-reichen Fragmente und Aggregate, basierend auf der Diskussion von Flynn et al. (1982) als extraterrestrisch. Aufgrund der Ähnlichkeit in Morphologie, Mischungszustand und im Vergleich mit den Quellen anderer in der Stratosphäre auftretenden Partikel, ist eine extraterrestrische Quelle der Partikel wahrscheinlich.

4.7.3. Mischungsverhältnis von Partikeln extraterrestrischen Ursprungs in der Stratosphäre

Basierend auf der Annahme dass die 29 beschriebenen Partikel aus den Gruppen Siliziumoxide, Eisenoxide, Eisen- und Magnesiumreiche Silikate und Aluminiumoxidpartikel extraterrestrischen Quellen entstammen, kann eine grobe Abschätzung über deren Mischungsverhältnis in der Stratosphäre vorgenommen werden. Bei einer ungefähren Durchflussrate von 0.5 l/min und einer gesamten Sammelzeit von 170 min beträgt das Mischungsverhältnis extraterrestrischen Materials der Größenordnung $\leq 250 \text{ nm}$ 2.8×10^{-2} Partikel (mg Luft)⁻¹. Damit liegt das Mischungsverhältnis extraterrestrischer Partikel 3-4 Größenordnungen unterhalb von Werten, die dem Hintergrund stratosphärischen Aerosols zugeschrieben werden (Hofmann, 1990; Weigel et al., 2014).

4.7.4. Potenzielle Quellen für Artefakte während der Sammlung stratosphärischer Proben

Es bestehen grundsätzlich drei verschiedene potenzielle Quellen für Artefakte bei der Identifikation stratosphärischer Partikel. So ist es möglich, dass sich partikuläres Material während der Sammlung aus der Sammelleitung löst und auf den Probenträgern abgeschieden wird. Während BEXUS wurde dies verhindert, indem der Impaktor und der zugehörige Schlauch am Einlass vor dem Flug gereinigt und mittels des integrierten Spülgangs gespült wurden. Zusätzlich wurde die Sammelleitung während jeder einzelnen Sammlung für eine Minute mit Umgebungsluft gespült. Weiterhin ist es möglich, dass Eispartikel Material aus der

Sammelleitung heraus schlagen. Auf diese Weise generierte Partikel weisen eine charakteristische Chemie und Morphologie auf und wurden während BEXUS nicht beobachtet.

Es ist nicht auszuschließen, dass beim Ein- und Ausbau der Proben aus dem Sammler bzw. in die Probenkammer zur Messung partikuläres Material aus der Umgebungsluft auf die Probenträger gerät. Diese Partikel weisen allerdings eine für die Umgebungsluft typische Größe, Chemie und Morphologie auf, sodass Sie als Kontamination identifiziert werden können. Zudem lassen sich solche Verunreinigungen durch die Analyse von Blindproben identifizieren.

Artefakte, die während der Messung mittels SEM/TEM auftreten, ergeben sich durch die Bildung eines Kohlenstofffilms entweder auf dem Detektorfenster des Gerätes oder auf der gesamten Probe durch Verflüchtigung von Material aus dem Probensubstrat.

Zudem ist es bei der Sammlung an Bord von Stratosphärenballons nicht auszuschließen, dass mit der Luftmasse des Ballons partikuläres Material aus unteren Luftschichten mit in die Stratosphäre transportiert und dort gesammelt wird. Auch kann das Ausgasen oder Mobilisieren von Partikeln auf Oberflächen des Ballons oder verschiedener Geräte auf der Gondel nicht ausgeschlossen werden, sodass diese vom Impaktor gesammelt werden und auf den Probensubstraten impaktieren. Zumindest die Ausgasung der Ballonfolie sowie der thermischen Isolierung des Experiments konnte in dieser Studie für das Auftreten des Elementes Cl in volatilen Partikeln ausgeschlossen werden, da dieses weder in der Ballonfolie, noch der thermischen Isolation enthalten ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beinhaltet zwei Ziele: Erstens, die Konzeption und den Bau einer für Ballonflüge geeigneten Partikelsammelvorrichtung. Zweitens, die Analyse der während SOLVE und BEXUS gesammelten stratosphärischen Aerosolpartikel. SOLVE fand im polaren Winter und Frühjahr des Jahres 2000 mit Basis im nordschwedischen Kiruna statt. An Bord eines Stratosphärenflugzeugs wurden Proben im Zeitraum von Januar bis März an 15 Flugtagen gesammelt. Davon wurden in der vorliegenden Arbeit 4202 Partikel (4202 TEM; 330 SEM) aus 11 Proben mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die zweite Kampagne, BEXUS, fand im Herbst 2015 statt und hatte ihre Basis ebenfalls in Kiruna/Schweden. Das eigens entwickelte Experiment COSPA war eines von drei Experimenten an Bord des BEXUS 20 Ballons. Zwei Faktoren unterscheiden die beiden Kampagnen grundlegend voneinander: SOLVE fand während des polaren Winters und Frühjahrs statt. Zu diesem Zeitpunkt war der polare Vortex gut ausgebildet und es kam zur PSC-Bildung. Zehn von elf der untersuchten Proben stammen aus dem inneren des polaren Vortex, darunter wurde eine Probe innerhalb eines PSCs gesammelt. Im Gegensatz dazu fand BEXUS im Herbst 2015 statt. Zu diesem Zeitpunkt war es noch zu warm und die Sonne stand zu hoch am Horizont, sodass sich der polare Vortex noch nicht ausbilden konnte. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen den Kampagnen ist die Tatsache, dass die Partikelproben während SOLVE an Bord eines Flugzeugs gesammelt wurden, während die Sammlung bei BEXUS an Bord eines Stratosphärenballons erfolgte. Dementsprechend wurden während der Sammlung unterschiedliche Höhen erreicht. Die Sammlung während SOLVE fand hauptsächlich im Höhenbereich zwischen 18-20 km statt. Generell decken die SOLVE-Sammlungen einen größeren Zeitrahmen - von Januar bis März – ab. Bei BEXUS hingegen handelt es sich um eine Sammlung, die an nur einem Tag stattfand. Während des Aufstieges des Stratosphärenballons wurden insgesamt 8 Proben in einer Höhe bis zu 28.2 km gesammelt.

Die Unterschiede in der Meteorologie spiegeln sich auch in den Ergebnissen wieder. Während SOLVE wurden hauptsächlich refraktäre Kohlenstoffpartikel mit einem Median des Mischungsverhältnisses von $1.1 \text{ (mg Luft)}^{-1}$ gefunden, die in den meisten Proben die größte Partikelanzahl darstellen. Die größte Fläche des impaktierten Materials ist allerdings von volatilen Schwefelsäuretröpfchen belegt. Die meisten der kohlenstoffreichen Partikel sind durch ein Auftreten von Spuren der Elemente Fe, Cr und Ni charakterisiert. Die meisten Partikel haben einen äquivalenten Flächendurchmesser kleiner als 500 nm. Während es sich bei den volatilen Sulfatpartikeln um die weitreichend in der Literatur beschriebenen Schwefelsäuretröpfchen handelt (Junge 1963), gestaltet sich die Quellencharakterisierung der refraktären Partikel

schwieriger. Dazu wurden die am weitesten verbreiteten terrestrischen und extraterrestrischen Quellen für kohlenstoffreiches Material diskutiert. Da es sich bei den meisten in Frage kommenden Quellen um Rußpartikel mit den jeweiligen spezifischen Charakteristika handelt, können u.a. Biomasseverbrennung und Kohleverbrennung als Quellen ausgeschlossen werden. Letztendlich sind kohlenstoffreiches Material von IDPs und extraterrestrische Partikel, die potenziell Produkte meteorischer Ablation und Fragmentation darstellen, die wahrscheinlichsten Quellen für die refraktären Kohlenstoffpartikel.

Die während BEXUS gefundenen Partikel unterscheiden sich grundlegend von den SOLVE-Ergebnissen. Dies betrifft sowohl die volatilen als auch die refraktären Partikel. In der Troposphäre bestehen die volatilen Partikel aus schwefelhaltigen Tröpfchen (Schwefelsäure). In der Stratosphäre hingegen treten Mischungen aus Sulfaten und Nitraten/Ammonium auf. Zusätzlich wurde das Element Cl häufig detektiert, welches normalerweise nur in der Gasphasenchemie in der Stratosphäre diskutiert wird. Die Zusammensetzung der refraktären Partikel ändert sich mit zunehmender Höhe. In der Troposphäre treten intern und extern gemischte Rußpartikel sowie komplexe Salze auf. Das Auftreten dieser Partikelklassen ist typisch für bodennahe und troposphärische Quellen und kann durch Biomasseverbrennung sowie Fahrzeugantrieb in Verbrennungsmotoren für Rußpartikel und gealtertem Seesalz oder sekundären Mischpartikeln für komplexe Salze erklärt werden. Die Herkunft einiger komplex gemischter Salzpartikel bleibt dagegen unklar. Bei den sonstigen, in der Stratosphäre auftretenden Partikeln handelt es sich um reine Siliziumoxidpartikel, ein Eisenoxidpartikel sowie Mg/Fe-reiche Silikatpartikel und Al-oxidpartikel. Silikatische Partikel können generell sowohl von terrestrischen als auch von extraterrestrischen Quellen abstammen. Aufgrund ihrer Chemie, dem Mischungszustand und der Ähnlichkeit der Morphologie handelt es sich vermutlich um an Mg- und Fe abgereicherte Spezies extraterrestrischen Materials, vermutlich aus interplanetaren Staubpartikeln. Ein Vergleich sowohl mit chondritischer durchschnittlicher Zusammensetzung als auch mit interplanetaren Staubpartikeln hat ergeben, dass Mg/Fe reiche Silikate eine größere Ähnlichkeit in Bezug auf die Chemie zu zweiteren haben. Basierend auf der Morphologie der Partikel, handelt es sich vermutlich um unvollständig ablatierte Partikel, die zu mehreren hundert Nanometer großen Partikeln aggregiert sind. Aufgrund des Mischungszustandes der Partikel kann geschlossen werden, dass diese, ebenso wie die Siliziumoxidpartikel, als Kondensationskerne für umgebende, volatile Partikel dienen können. Da nur ein einziges Fe-Oxidpartikel gefunden wurde, ist eine statistische Repräsentativität nicht gegeben. Trotzdem können Annahmen über die Herkunft dieses Partikels vorgenommen werden. In der Literatur werden neben chondritischem Material Weltraumschrott und

Abriebpartikel von Flugzeugen oder Artefakte aus dem Einlasssystem von Sammelvorrichtungen als Quelle für Fe-Oxidpartikel beschrieben. Aufgrund der während der Sammlung verwendeten Materialien kann letzteres als Quelle ausgeschlossen werden. Weiterhin kommen nur Abriebpartikel von anderen, sich in der Stratosphäre bewegendenden Flugzeugen als Quelle dieses Partikels in Frage, da die Sammlung der Proben mit einem Ballon erfolgte. Aufgrund der sphärischen Morphologie der Primärpartikel, die zu dem Fe-Oxidpartikel agglomeriert sind, ist es jedoch wahrscheinlich, dass dieses entweder aus dem Wiedereintritt von Weltraumschrott oder von chondritischem Material stammt. Das Mischungsverhältnis der Partikel extraterrestrischer Herkunft beträgt $2.8 \times 10^{-2} \text{ mg}^{-1} \text{ Luft}$. Dieses Mischungsverhältnis ist 3 – 4 Größenordnungen niedriger als das des stratosphärischen Gesamtaerosols. Die Verschiedenheit der refraktären Partikel, die während beider Kampagnen gefunden wurden, lässt sich am besten mit dem Zeitraum der Sammlung und den verschiedenen meteorologischen Bedingungen während beider Kampagnen erklären. Da bisher nur wenige Studien refraktäre stratosphärische Partikel beschreiben, gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Publikationen, mit denen sich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vergleichen lassen. Langzeitmessungen (beispielsweise über die Dauer eines Jahres oder punktuelle Wiederholungsmessungen in jedem Jahr) des refraktären Aerosols sind nicht vorhanden. Diese sind wichtig, um die zeitliche Variabilität des refraktären Anteils des stratosphärischen Aerosols einschätzen zu können. Zudem können solche Messungen helfen, Ergebnisse von Kampagnen besser in einen allgemeinen Kontext einzuordnen und somit eine größere Datenbasis zu liefern. Eine Abschätzung, ob es sich bei dem gefundenen Material um ein Merkmal oder eine Besonderheit handelt, wäre leichter durchzuführen. Zusätzlich dient eine bessere Datenlage als Grundlage für Modellierungen, um den Einfluss refraktärerer Partikel auf die Stratosphäre abschätzen zu können. Dies betrifft insbesondere die Eigenschaft der Partikel als Kondensationskerne für umgebene Gase, die zur vermehrten PSC-Bildung führen können. Damit kann ein erhöhter Ozonabbau in Polarregionen, sowie eine Änderung Strahlungsbilanz der Stratosphäre in Zeiten des globalen Klimawandels einhergehen. Die in dieser Arbeit beschriebene Konzeption einer auf Stratosphärenballonen einsetzbaren Partikelsammeleinheit kann dabei als Vorlage für zukünftige Ballonflüge dienen.

Literaturverzeichnis

- Andersson, S. M., Martinsson, B. G., Friberg, J., Brenninkmeijer, C. A. M., Rauthe-Schöch, A., Hermann, M., van Velthoven, P. F. J., und Zahn, A.: Composition and evolution of volcanic aerosol from eruptions of Kasatochi, Sarychev and Eyjafjallajökull in 2008-2010 based on CARIBIC observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1781-1796, doi:10.5194/acp-13-1781-2013, 2013.
- Andreae, M. O.: Soot carbon and excess fine potassium: Long- range transport of combustion-derived aerosols, *Science*, 220, 1148–1151, 1983.
- Aoki, T. und Akai, J.: Carbon materials in Antarctic and nonAntarctic carbonaceous chondrites: high-resolution transmission electron microscopy, *J. Miner. Petrol. Sci.*, 103, 173-182, doi:10.2465/jmps.070301, 2008.
- Arnold, F., Curtius, J., Spreng, S., und Deshler, T.: Stratospheric aerosol sulfuric acid: First direct in situ measurements using a novel balloon-based mass spectrometer apparatus, *J. Atmos. Chem.*, 30, 3-10, doi:10.1023/A:1006067511568, 1998.
- Barkley, M. P., Palmer, P. I., Boone, C. D., Bernath, P. F., und Suntharalingam, P.: Global distributions of carbonyl sulfide in the upper troposphere and stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L14810, doi:10.1029/2008GL034270, 2008.
- Baumgardner, D., Kok, G., und Raga, G.: Warming of the Arctic lower stratosphere by light absorbing particles, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L06117, doi:10.1029/2003GL018883, 2004.
- Bigg, E. K., Ono, A., und Thompson, W. J.: Aerosols at altitudes between 20 and 37 km, *Tellus*, 22, 550-563, doi:10.1111/j.2153-3490.1970.tb00522.x ,1970.
- Bigg, E. K., Kviz, Z., und Thompson, W. J.: Electron microscope photographs of extraterrestrial particles, *Tellus*, 23, 247-260, 1971.
- Bigg, E. K.: Stratospheric Particles, *J. Atmos. Sci.*, 32, 910-917, 1975.
- Bigg, E. K.: Sources of insoluble inclusions in stratospheric sulfate particles, *Meteorit. Planet. Sci.*, 47, 799–805, doi:10.1111/j.1945-5100.2012.01346.x, 2012.
- Blake, D. F. und Kato, K.: Latitudinal distribution of black carbon soot in the upper troposphere and lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 100, 7195-7202, doi:10.1029/94JD03118, 1995.

Blanchard, M. B., Brownlee, D. E., Bunch, T. E., Hodge, P. W., und Kyte, F. T.: Meteoroid ablation spheres from deep-sea sediments, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, 178-190, 1980.

Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J.-H., und Klimont, Z.: A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *J. Geophys. Res.* 109, D14203, doi:10.1029/2003JD003697, 2004.

Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., und Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 118, 5380-5552, 2013.

Bormann, S., Kunkel, D., Weigel, R., Minkin, A., Deshler, T., Wilson, J. C., Curtius, J., Volk, C. M., Homan, C. d., Ulanovsky, A., Ravegnani, F., Viciani, S., Shur, G. N., Belyaev, G. V., Law, K. S., und Cairo, F.: Aerosols in the tropical and subtropical UT/LS: in-situ measurements of submicron particle abundance and volatility, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5573-5592, doi:10.5194/acp-10-5573-2010, 2010.

Brewer, A. M.: Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 75, 351-363, 1949.

Brock, C. A., Schröder, F., Kärcher, B., Petzold, A., Busen, R. und Fiebig, M.: Ultrafine particle size distributions measured in aircraft exhaust plumes, *J. Geophys. Res.*, 105, 26555–26567, 2000.

Brühl, C., Lelieveld, J., Crutzen, P.J., und Tost, H.: The role of carbonyl sulphide as a source of stratospheric sulphate aerosol and its impact on climate, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1239-1253, 2012.

Bunch, T. E., and Olsen, E.: Distribution and significance of chromium in meteorites, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 39, 911-927, [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90037-X](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(75)90037-X), 1975.

Buseck, P. R., Adachi, K., Gelencsér, A., Tompa, É., und Pósfai, M.: Are black carbon and soot the same?, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 24821-24846, doi:10.5194/acpd-12-24821-2012, 2012.

Carrillo-Sánchez, J. D., Nesvorný, D., Pokorný, P., Janches, D., and Plane, J. M. C.: Sources of cosmic dust in the Earth's atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 11979-11986, 10.1002/2016GL071697, 2016.

Carn, S. A., Froyd, K. D., Anderson, B. E., Wennberg, P., Crounse, J., Spencer, K., Dibb, J. E., Krotkov, N. A., Browell, E. V., Hair, J. W., Diskin, G., Sachse, G., und Vay, S. A.: In situ measurements of tropospheric volcanic plumes in Ecuador and Colombia during TC⁴, *J. Geophys. Res.*, 116, D00J24, doi:10.1029/2010JD014718, 2011.

Carslaw, K. S., Peter, T. und Clegg, S. L.: Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols, *Rev. Geophys.*, 35, 125-154, 1997.

Carslaw, K. C. und Kärcher, B.: Stratospheric aerosol processes, in: *Assessment of Stratospheric Aerosol Properties*, edited by: Thomason, L. and Peter, T., WCRP 124, WMO/TD 1295, SPARC Rep. 4, World Meteorol. Organ., Geneva, Switzerland, 2006.

Chang, H. Y. A., Koop, T., Molina, L. T., und Molina, M. J.: Phase transitions in emulsified HNO₃/H₂O and HNO₃/H₂SO₄/H₂O solutions, *J. Phys. Chem.*, 103, 2673-2679, 1999.

Chen, Y., Kreidenweis, S. M., McInnes, L. M., Rogers, D. C., und DeMott, P. J.: Single particle analyses of ice nucleating aerosols in the upper troposphere and lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1391–1394, 1998.

Chen, Y., Shah, N., Huggins, F. E., Huffman, G. P., Linak, W. P., und Miller, C. A.: Investigation of primary fine particulate matter from coal combustion by computer-controlled scanning electron microscopy, *Fuel. Process. Technol.*, 85, 743-761, doi:10.1016/j.fuproc.2003.11.017, 2004.

Chen, Y., Shah, N., Huggins, F. E., und Huffman, G. P.: Transmission electron microscopy investigation of ultrafine coal fly ash particles, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1144-1151, 2005.

Chuan, R. L. und Woods, D. C.: The appearance of carbon aerosol particles in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 11, 553-556, 1984.

Cofer III, W. R., Purgold, G. C., Winstead, E. L., und Edahl, R. A.: Space shuttle exhausted aluminum oxide: A measured particle size distribution, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 96, 17371–17376, 1991.

Corbett, J. J., und Koehler, H. W.: Updated emissions from ocean shipping, *J. Geophys. Res.*, 108, 4650, doi:10.1029/2003JD003751, 2003.

Crutzen, P. J.: The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 3, 73-76, 1976.

Crutzen, P. J.: Albedo enhancement by stratospheric sulfur injections: a contribution to resolve a policy dilemma?, *Clim. Chang.*, 77, 211-220, 2006.

Cziczo, D. J., Thomson, D. S., und Murphy, D. M.: Ablation, flux, and atmospheric implications of meteors inferred from stratospheric aerosol, *Science*, 291, 1772–1775, 2001.

Cziczo, D. J., Murphy, D. M., Thomson, D. S., und Ross, M. N.: Composition of individual particles in the wakes of an Athena II rocket and the space shuttle, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 2037, doi:10.1029/2002GL015991, 2002.

Danilin, M. Y., Ko, M. K.W., und Weisenstein, D. K.: Global implications of ozone loss in a space shuttle wake, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 106, 3591–3601, 2001.

Della Corte, V., Rietmeijer, F. J. M., Rotundi, A., Ferrari, M., und Palumbo, P.: Meteoric CaO and carbon smoke particles collected in the upper stratosphere from an unanticipated source, *Tellus B*, 65, 20174, doi:10.3402/tellusb.v65i0.20174, 2013.

De Luca L.T., Bernelli F., Maggi F., Tadini P., Pardini C., Anselmo L., Grassi M., Pavarin D., Francesconi A., Branz F., Chiesa S., Viola N., Bonnal C., Trushlyakov V., und Belokonov I.V.: Active space debris removal by a hybrid propulsion module. *Acta Astronaut.*, 91, 20-33, 2013.

Deshler, T., Hervig, M. E., Hofmann, D. J., Rosen, J. M., und Liley, J. B.: Thirty years of in situ stratospheric aerosol size distribution measurements from Laramie, Wyoming (41 N), using balloon-borne instruments, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108, 2003.

Deshler, T.: A review of global stratospheric aerosol: Measurements, importance, life cycle, and local stratospheric aerosol, *Atmos. Res.*, 90, 223–232, 2008.

Dessler, A. E.: The effect of deep, tropical convection on the tropical tropopause layer; *J. Geophys. Res.*, 107, 4033, doi:10.1029/2001JD000511, 2002.

Diessel, C. F. K., Brothers, R. N., und Black, P. M.: Coalification and graphitization in high-pressure schists in New Caledonia, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68, 63-78, 1978.

Dobson, G. M. B.: Origin and distribution of polyatomic molecules in the atmosphere, *Proc. R. Soc. Lond.*, 236, 187-193, 1956.

Doeringer, D., Eldering, A., Boone, C. D., Abad, G. G., und Bernath, P. F.: Observation of sulfate aerosols and SO₂ from the Sarychev volcanic eruption using data from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE), *J. Geophys. Res.*, 117, 2012.

Ebert, M., Weigel, R., Kandler, K., Günther, G., Molleker, S., Grooß, J.-U., Vogel, B., Weinbruch, S., und Borrmann, S.: Chemical analysis of refractory stratospheric aerosol particles collected within the arctic vortex and inside polar stratospheric clouds, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 8405-8421, doi:10.5194/acp-16-8405-2016, 2016.

Echalar, F., Artaxo, P., Vanderlei Martins, J., Yamasoe, M., und Gerab, F.: Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment, *J. Geophys. Res.*, 103, D24, 31849-31864, 1998.

Fahey, D. W., Keim, E. R., Boering, K. A., Brock, C. A., Wilson, J. C., Jonsson, H., Anthony, S., Hanisco, T. F., Wennberg, P., Miake-Lye, R. C., Salawitch, R., Louisnard, N., Woodbridge, E. L., Gao, R. S., Donnelly, S., Wamsley, R. C., Del Negro, L. A., Solomon, S., Daube, B. C., Wofsy, S. C., Webster, C. R., May, R. D., Kelly, K. K., Loewenstein, M., Podolske, J. R., und Chan, K. R.: Emission measurements of the Concorde supersonic aircraft in the lower stratosphere. *Science* 270, 70–74, doi:10.1126/science.270.5233.70, 1995.

Fahey, D. W., Gao, R. S., Carslaw, K. S., Kettleborough, J., Popp, P. J., Northway, M. J., Holecek, J. C., Ciciora, S. C., McLaughlin, R. J., Thompson, T. L., Winkler, R. H., Baumgardner, D. G., Gandrud, B., Wennberg, P. O., Dhaniyala, S., McKinney, K., Peter, T., Salawitch, R. J., Bui, T. P., Elkins, J. W., Webster, C. R., Atlas, E. L., Jost, H., Wilson, J. C., Herman, R. L., Kleinböhl, A., und von König, M.: The detection of large HNO₃-containing particles in the winter Arctic stratosphere, *Science*, 291, 1026-1031, 2001.

Fahey, D. W. und Hegglin, M. I.: Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer: 2010 Update, Scientific Assessment of Ozone Depletion: World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 72 pp., 2011.

Floss, C., El Goresy, A., Zinner, E., Kransel, G., Rammensee, W., and Palme, H.: Elemental and isotopic fractionations produced through evaporation of the Allende CV chondrite: Implications for the origin of HAL-type hibonite inclusions, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 60, 1975–1997, 1996.

Flynn, G. J., Fraundorf, P., Keefe, G., und Swan, P.: Aluminum-rich spinel aggregates in the stratosphere: From Earth, or not?. In Lunar and Planetary Science Conference, 13, 1982.

Frankland, V. L., James, A. D., Feng, W., und Plane, J. M. C.: The uptake of HNO₃ on meteoric smoke analogues, *J. Atmos. Sol.- Terr. Phys.*, doi:10.1016/j.jastp.2015.01.010, 2015.

Friend, J. P. und Sherwood, R. D.: Size Distribution and Composition of Stratospheric Particles, *Science*, 133, 1961.

Fromm, M., Alfred, J., Hoppel, K., Hornstein, J., Bevilacqua, R., Shettle, E., Servranckx, R., Li, Z., und Stocks, B.: Observations of boreal forest fire smoke in the stratosphere by POAM III, SAGE II, and lidar in 1998, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1407-1410, doi:10.1029/1999GL011200, 2000.

Fromm, M. D., und Servranckx, R.: Transport of forest fire smoke above the tropopause by supercell convection, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1542, doi:10.1029/2002GL016820, 2003.

Fromm, M., Tupper, A., Rosenfeld, D., Servranckx, R., und McRae, R.: Violent pyro-convective storm devastates Australia's capital and pollutes the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L05815, doi:10.1029/2005GL025161, 2006.

Froyd, K. D., Murphy, D. M., Sanford, T. J., Thomson, D. S., Wilson, J. C., Pfister, L., und Lait, L.: Aerosol composition of the tropical upper troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4363-4385, 2009.

Gaffney, J. S., und Marley, N. A.: The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond, *Atmos. Environ.*, 42, 23-36, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.016., 2009.

Gandrud, B. W., Sperry, P. D., Sanford, L., Kelly, K. K., und Ferry, G. V.: Filter measurement results from the airborne antarctic ozone experiment, *J. Geophys. Res.*, 94, 11285-11297, 1989.

Garvie, L. A. J. und Buseck, P. R.: Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 224 (3-4), 431-439, doi:10.1016/j.epsl.2004.05.024, 2004.

Garvie, L. A. J.: Extraterrestrial carbon nanospheres, *Carbon*, 44, 158-160, doi:10.1016/j.carbon.2005.08.028, 2006.

Garvie, L. A. J., Baumgardner, G., und Buseck, P. R.: Scanning electron microscopical and cross sectional analysis of extraterrestrial carbonaceous nanoglobules, *Meteorit. Planet. Sci.*, 43, 899–903. doi:10.1111/j.1945-5100.2008.tb01088.x, 2008.

Gómez-Martín, J. C., Bones, D. L., Carrillo-Sánchez, J. D., James, A. D., Trigo-Rodríguez, J. M., B. Fegley, J., und Plane, J. M. C.: Novel experimental simulations of the atmospheric injection of meteoric metals, *Astrophys. J.*, 836, 212, 2017.

Greenblatt, J. B., Jost, H.-J., Loewenstein, M., Podolske, J. R., Hurst, D. F., Elkins, J. W., Schauffler, S. M., Atlas, E. L., Herman, R. L., Webster, C. R., Bui, T. B., Moore, F. L., Ray, E. A., Oltmans, S., Vömel, H., Blavier, J.-F., Sen, B., Stachnik, R. A., Toon, G. C., Engel, A., Müller, M., Schmidt, U., Bremer, H., Pierce, R. B., Sinnhuber, B.-M., Chipperfield, M., und Lefèvre, F.: Tracer-based determination of vortex descent in the 1999/2000 Arctic winter, *J. Geophys. Res.*, 107, 8279, doi:10.1029/2001JD00937, 2002.

Harris, P. J. F., Vis, R. D., und Heymann, D.: Fullerene-like carbon nanostructures in the Allende meteorite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 183, 355-359, doi:10.1016/S0012-821X(00)00277-6, 2000.

Harris, P. J. F.: Carbonaceous contaminants on support films for transmission electron microscopy, *Carbon*, 39, 909-913, doi:10.1021/n9001598, 2001.

Hartung (Hrsg.): Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik, München, Wien, Oldenbourg, 8. Auflage, 973 pp., 1991.

Helsel, D. R.: Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab® und R, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 324 pp., 2012.

Hofmann, D. J., Rosen, J. M., Pepin, T. J., und Pinnick, R. G.: Stratospheric aerosol measurements I: Time variations at northern midlatitudes. *J. Atmos. Sci.*, 32, 1446-1456, 1975.

Hofmann, D. J.: Increase in the Stratospheric Background Sulfuric Acid Aerosol Mass in the Past 10 Years, *Science*, 248, 996-1000, 1990.

Holton, J. R., Hayes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., Rood, R. B., und Pfister, L.: Stratosphere-Troposphere exchange, *Rev. Geophys.*, 33, 403-439, 1995.

Hua, X. und Buseck, P. R.: Unusual forms of magnetite in the Orgueil carbonaceous chondrite, *Meteorit. Planet. Sci.*, 33, A215-A220, 1998.

Hunten, D. M., Turco, R. P., und Toon, O. W.: Smoke and dust particles of meteoric origin in the mesosphere and stratosphere, *J. Atmos. Sci.*, 37, 1342-1357, 1980.

Itaya, T.: Carbonaceous material in pelitic schists of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Lithos.*, 14, 215-224, 1981.

Jackman, C. H., Considine, D. B., und Fleming, E. L.: A global modeling study of solid rocket aluminum oxide emission effects on stratospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 907-910, 1998.

Jonsson, H. H., Wilson, J. C., Brock, C. A., Knollenberg, R. G., Newton, T. R., Dye, J. E., Baumgardner, D., Borrmann, S., Ferry, G. V., Pueschel, R., Woods, D. C., und Pitts, M. C.: Performance of a focused cavity aerosol spectrometer for measurements in the stratosphere of particle size in the 0.06–2.0- μm -diameter range, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 12, 115-129, 1995.

Jost, H.-J., Loewenstein, M., Greenblatt, J. B., Podolske, J. R., Bui, T. P., Hurst, D. F., Elkins, J. W., Herman, R. L., Webster, C. R., Schauffler, S. M., Atlas, E. L., Newman, P. A., Lait, L. R., und Wofsy, S. C.: Mixing events revealed by anomalous tracer relationships in the Arctic vortex during winter 1999/2000, *J. Geophys. Res.*, 107, 4795, doi:10.1029/2002JD002380, 2002.

Jost, H.-J., Drdla, K., Stohl, A., Pfister, L., Loewenstein, M., Lopez, J. P., Hudson, P. K., Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Fromm, M., Bui, T. P., Dea-Day, J., Gerbig, C., Mahoney, M. J., Richard, E. C., Spichtinger, N., Vellovic Pittman, J., Weinstock, E. M., Wilson, J. C., und Xueref, I.: In-situ observations of mid-latitude forest fire plumes deep in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L11101, doi:10.1029/2003GL019253, 2004.

Junge, C. E., Changnon, C. W., und Manson, J. E., Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, 18, 81-108, 1961.

Junge, C. E., und Manson, J. E.: Stratospheric aerosol studies, *J. Geophys. Res.*, 66, 2163-2182, doi:10.1029/JZ066i007p02163, 1961.

Junge, C. E.: Sulfur in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 68, 3975-3976, doi:10.1029/JZ068i013p03975, 1963.

Kalashnikova, O., Horanyi, M., Thomas, G. E., und Toon, O. B.: Meteoric smoke production in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 3293-3296, 2000.

Kandler, K.: An aerosol sampler for single particle analysis, Presentation at the European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany, 2009.

Kis, V. K., Pósfai, M., und Lábár, J. L.: Nanostructure of atmospheric soot particles, *Atmos. Environ.*, 40, 5533-5542, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.05.012, 2006.

Kocbach, A., Johansen, B. V., Schwarze, P. E., und Namork, E.: Analytical electron microscopy of combustion particles: a comparison of vehicle exhaust and residential wood smoke, *Sci. Total Environ.*, 346, 231-243, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.10.025, 2005.

Kojima, T., Buseck, P. R., Wilson, J. C., Reeves, J. M., und Mahoney, M. J.: Aerosol particles from tropical convective systems: Cloud tops and cirrus anvils, *J. Geophys. Res.*, 109, D12201, 2004.

Kordesh, K. M., Mackinnon, I. D. R., und McKay, D. S.: A new classification and database for stratospheric dust particles, in: *Lunar and Planetary Science Conference*, Lunar and Planetary Institute, Houston, TX, 389–390, 1983.

Kourtidis, K. A., Borchers, R., Fabian, P., und Harnisch, J.: Carbonyl sulfide (COS) measurements in the Arctic polar vortex, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 393-396, 1995.

Kremser, S., Thomason, L. W., von Hobe, M., Hermann, M., Deshler, T., Timmreck, C., Toohey, M., Stenke, A., Schwarz, J. P., Weigel, R., Fueglistaler, S., Prata, F. J., Vernier, J.-P., Schlager, H., Barnes, J. E., Antuña-Marrero, J.-C., Fairlie, D., Palm, M., Mahieu, E., Notholt, J., Rex, M., Bingen, C., Vanhellemont, F., Bourassa, A., Plane, J. M. C., Klocke, D., Carn, S. A., Clarisse, L., Trickl, T., Neely, R., James, A. D., Rieger, L., Wilson, J. C., und Meland, B.: Stratospheric aerosol – Observations, processes, and impact on climate, *Rev. Geophys.*, 54, 278-335, doi:10.1002/2015RG000511, 2016.

Labitzke, K., und McCormick, M. P.: Stratospheric temperature increases due to Pinatubo aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 207-210, 1992.

Lauer, A., Eyring, V., Hendricks, J., Jöckel, P., und Lohmann, U.: Global model simulations of the impact of ocean-going ships on aerosols, clouds, and the radiation budget, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5061-5079, doi:10.5194/acp-7-5061-2007, 2007.

Lazrus, A. L., Gandrud, B. W., und Cadle, R. D.: Chemical composition of air filtration samples of the stratospheric sulfate layer, *J. Geophys. Res.*, 76, 8083-8088, 1971.

Lazrus, A. L. und Gandrud, B. W.: Stratospheric sulfate aerosol, *J. Geophys. Res.*, 79, 3424-3431, 1974.

Lee, L.: NADA: Nondetects And Data Analysis for environmental data. R package version 1.5-6. <https://CRAN.R-project.org/package=NADA>, 2013.

Li, W. und Shao, L.: Transmission electron microscopy study of aerosol particles from the brown hazes in northern China, *J. Geophys. Res.*, 114, D09302, doi:10.1029/2008JD011285, 2009.

-
- Li, Z., Song, C., Song, J., Lv, G., Dong, S., und Zaho, Z.: Evolution of the nanostructure, fractal dimension and size of in-cylinder soot during diesel combustion process, *Combust. Flame*, 158, 1624-1630, doi:10.1016/j.combustflame.2010.12.006, 2011.
- Liati, A., Brem, B. T., Durdina, L., Vöggtli, M., Dasilva, Y. A. R., Eggenschwiler, P. D., und Wang, J.: Electron microscopic study of soot particulate matter emissions from aircraft turbine engines, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 10975–10983, doi:10.1021/es501809b, 2014.
- Lieke, K. I., Rosenørn, T., Pedersen, J., Larsson, D., Kling, J., Fuglsang, K., und Bilde, M.: Micro- and Nanostructural Characteristics of Particles Before and After an Exhaust Gas Recirculation System Scrubber, *Aerosol Sci. Technol.*, 47, 1038-1046, doi:10.1080/02786826.2013.813012, 2013.
- Mackinnon, I. D. R., McKay, D. S., Nace, G., und Isaacs, A. M., *J. Geophys. Res.*, 87, A413-A421, 1982.
- Mackinnon, I. D. R., Gooding, J. L., McKay, D. S., und Clanton, U. S.: The El Chichón stratospheric cloud: solid particulates and settling rates. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 23, 125-146, 1984.
- Mackinnon, I. D. R., und Mogk, D. W.: Surface sulfur measurements on stratospheric particles, *Geophys. Res. Lett.*, 12, 93-96, 1985.
- Manney, G. L. und Sabutis, J. L.: Development of the polar vortex in the 1999-2000 Arctic winter stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 2589-2592, 2000.
- Martinsson, B. G., Brenninkmeijer, C. A. M., Carn, S. A., Hermann, M., Heue, K.-P., van Velthoven, P. F. J., und Zahn, A.: Influence of the 2008 Kasatochi volcanic eruption on sulfurous and carbonaceous aerosol constituents in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L12813, doi:10.1029/2009GL038735, 2009.
- Martinsson, B. G., Friberg, J., Andersson, S. M., Weigelt, A., Hermann, M., Assmann, D., Voigtländer, J., Brenninkmeijer, C. A. M., van Velthoven, P. J. F., and Zahn, A.: Comparison between CARIBIC Aerosol Samples Analysed by Accelerator-Based Methods and Optical Particle Counter Measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 2581-2596, 2014.
- Matrajt, G., Messenger, S., Brownlee, D., und Joswiak, D.: Diverse forms of primordial organic matter identified in interplanetary dust particles, *Meteorit. Plant. Sci.*, 47, 525-549, doi:10.1111/j.1945-5100.2011.01310.x, 2012.

-
- Mazaheri, M., Bostrom, T. E., Johnson, G. R., und Morawska, L.: Composition and morphology of particle emissions from in-use aircraft during takeoff and landing, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 5235– 5242, doi:10.1021/es3046058, 2013.
- McCormick, M. P., Thomason, L. W., und Trepte, C. R.: Atmospheric effects of the Mt. Pinatubo eruption, *Nature*, 373, 399-404, 1995.
- Megner, L., Siskind, D. E., Rapp, M., und Gumbel, J.: Global and temporal distribution of meteoric smoke: A two-dimensional simulation study, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113, 2008.
- Mehrholz, D., Leushacke, L., Flury, W., Jehn, R., Klinkrad, H., und Landgraf, M.: Detecting, tracking and imaging space debris, *ESA Bulletin*, 109, 128-134, 2002.
- Mills, M. J., Toon, O. B., Vaida, V., Hintze, P. E., Kjaergaard, H. G., Schofield, D. P., und Robinson, T. W.: Photolysis of sulfuric acid vapor by visible light as a source of the polar stratospheric CN layer, *J. Geophys. Res.*, 110, D08201, doi:10.1029/2004JD005519, 2005.
- Mossop, S. C.: Stratospheric Particles at 20 km, *Science*, 4891, 325-326, 1963.
- Mossop, S. C.: Volcanic dust collected at an altitude of 20 km, *Nature* 203, 824-827, 1964.
- Mossop, S. C.: Stratospheric particles at 20 km altitude, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 29, 201-207, 1965.
- Müller, S., Hoor, P., Bozem, H., Gute, E., Vogel, B., Zahn, A., Bönisch, H., Keber, T., Krämer, M., Rolf, C., Riese, M., Schlager, H., und Engel, A.: Impact of the Asian monsoon on the extratropical lower stratosphere: trace gas observations during TACTS over Europe 2012, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 10573 – 10589, doi:10.5194/acp-16-10573-2016, 2016.
- Murrell, M. T., Davis, P. A., Nishiizumi, K., und Millard, H. T.: Deep-sea spherules from Pacific clay: Mass distribution and influx rate, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 44, 2067-2074, 1980.
- Murphy, D. M., und Thomson, D. S.: Laser ionization mass spectroscopy of single aerosol particles, *Aerosol Science and Technology*, 22, 237-249, 1995.
- Murphy, D. M., Thomson, D. S., und Mahoney, M. J.: In Situ Measurements of Organics, Meteoritic Material, Mercury, and Other Elements in Aerosols at 5 to 19 Kilometers, *Science*, 282, 1664–1669, doi:10.1126/science.282.5394.1664, 1998.

Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Hudson, P. K., Thomson, D. S., Wilson, J. C., Kojima, T., und Buseck, P. R.: Particle Generation and Resuspension in Aircraft Inlets when Flying in Clouds, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 401-409, 2004.

Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Hudson, P. K., Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., Peltier, R. E., Sullivan, A., Thomson, D. S., und Weber, R. J.: Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111, 2006.

Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Hudson, P. K. und Thomson, D. S.: Carbonaceous material in aerosol particles in the lower stratosphere and tropopause region, *J. Geophys. Res.*, 112, D04203, 2007a.

Murphy, D. M., Hudson, P. K., Cziczo, D. J., Gallavardin, S., Froyd, K. D., Johnston, M. V., Middlebrook, A. M., Reinard, M. S., Thomson, D. S., Thornberry, T., und Wexler, A. S.: Distribution of lead in single atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3195–3210, doi:10.5194/acp-7-3195-2007, 2007b.

Murphy, D. M., Froyd, K. D., Schwarz, J. P., und Wilson, J. C.: Observations of the chemical composition of stratospheric aerosol particles, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 140, 1269–1278, doi:10.1002/qj.2213, 2013.

Naujokat, B., Dörnbrack, A., Ebel, A., Marquardt und C.: Meteorologie der Stratosphäre - Struktur des Polarwirbels; in Zeller, R. (Hrsg.); 10 Jahre deutsche Ozonforschung 1989-1999; Dokumentation des Ozonforschungsprogramms des BMBF, 1999.

Newhall, C. G., und Self, S.: The Volcanic Explosivity Index (VEI): An estimate of Explosive Magnitude for Historical Volcanism, *J. Geophys. Res.*, 87, 1231-1238, 1982.

Newman, P. A., Wilson, J. C., Ross, M. N., Brock, C. A., Sheridan, P. J., Schoeberl, M. R., Lait, L. R., Bui, T. P., Loewenstein, M., und Podolske, J. R.: Chance encounter with a stratospheric kerosene rocket plume from Russia over California, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 959–962, doi:10.1029/2000GL011972, 2001.

Newman, P. A., Harris, N. R. P., Adriani, A., Amanatidis, G. T., Anderson, J. G., Braathen, G. O., Brune, W. H., Carslaw, K. S., Craig, M. S., DeCola, P. L., Guirlet, M., Hipskind, R. S., Kurylo, M. J., Küllman, H., Larsen, N., Mégie, G. J., Pommereau, J.-P., Poole, L. R., Schoeberl, M. R., Stroh, F., Toon, O. B., Trepte, C. R., und Van Roozendaal, M.: An overview of the SOLVE/THESEO 2000 campaign, *J. Geophys. Res.*, 107, 8259, doi:10.1029/2001JD001303, 2002.

Nguyen, H. N., Martinsson, B. G., Wagner, J. B., Carlemalm, E., Ebert, M., Weinbruch, S., Brenninkmeijer, C. A. M., Heintzenberg, J., Hermann, M., Schuck, T., van Velthoven, P. F. J., und Zahn, A.: Chemical composition and morphology of individual aerosol particles from a CARIBIC flight at 10 km altitude between 50°N and 30°S, *J. Geophys. Res.*, 113, D23209, doi:10.1029/2008JD009956, 2008.

NOAA: <https://tinyurl.com/ydxzxby4>, letzter Zugriff: 08.10.2017.

Palme, H., und Jones, A.: Solar system abundances of the elements, in: *Meteorites, Comets, and Planets* (ed. A. M. Davis), *Treatise on Geochemistry Vol. 1*, 41-61, Elsevier-Pergamon, Oxford, 2005.

Papike, J.J. (Ed.): *Planetary materials*, 36, Mineralogical Society of Amer., 1998.

Pesquera, A. und Velasco, F.: Metamorphism of the Paleozoic Cinco Villas massif (Basque Pyrenees): illite crystallinity and graphitization degree, *Mineral. Mag.*, 52, 615-625, 1988.

Peter, T.: Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, 785-822, doi:10.1146/annurev.physchem.48.1.785, 1997.

Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., und Zhang, X.-Y.: Recommendations for reporting „black carbon“ measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8365-8379, doi:10.5194/acp-13-836-2013, 2013.

Plane, J. M. C.: Cosmic dust in the earth's atmosphere, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6507–6518, doi:10.1039/c2cs35132c, 2012.

Popovitcheva, O. B., Persiantseva, N. M., Trukhin, M. E., Rulev, G. B., Shonija, N. K., Buriko, Y. Y., Starik, A. M., Demirdjian, B., Ferry, D., und Suzanne, J.: Experimental characterization of aircraft combustor soot: Microstructure, surface area, porosity and water adsorption, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 4421-4426, doi:10.1039/B004345L, 2000.

Popovicheva, O., Kireeva, E., Persiantseva, N., Timofeev, M., Bladt, H., Ivleva, N. P., Niessner, R., und Moldanová, J.: Microscopic characterization of individual particles from multicomponent ship exhaust, *J. Environ. Monit.*, 14, 3101, doi:10.1039/c2em30338h, 2012.

Popp, P. J., Marcy, T. P., Jensen, E. J., Kärcher, B., Fahey, D. W., Gao, R. S., Thompson, L., Rosenlof, K. H., Richard, E. C., Herman, R. L., Weinstock, E. M., Smith, J. B., May, R. D., Vömel, H., Wilson, J. C., Heymsfield, A. J., Mahoney, M. J., und Thompson, A. M.: The observation of

nitric acid-containing particles in the tropical lower stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 601-611, 2006.

Pósfai, M., Anderson, J. R., Buseck, P. R., und Sievering, H.: Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104, 21685-21693, 1999.

Pósfai, M., Simonics, R., Li, J., Hobbs, P. V., und Buseck, P. R.: Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles, *J. Geophys. Res.*, 108, 8483, doi:10.1029/2002JD002291, 2003.

Pósfai, M., Gelencsér, A., Simonics, R., Arató, K., Li, J., Hobbs, R. V., und Buseck, P. R.: Atmospheric tar balls: Particles from biomass and biofuel burning, *J. Geophys. Res.*, 109, D06213, doi:10.1029/2003JD004169, 2004.

Proffitt, M. H., Steinkamp, M. J., Powell, J. A., McLaughlin, R. J., Mills, O. A., Schmeltekopf, A. L., Thompson, T. L., Tuck, A. F., Tyler, T., Winkler, R. H., und Chan, K. R.: In situ measurements with the 1987 Antarctic ozone hole from a high-altitude ER-2 aircraft, *J. Geophys. Res.*, 94, 16547-16555, 1989.

Pueschel, R. F., Blake, D. F., Snetsinger, K. G., Hansen, A. D. A., Verma, S., und Kato, K.: Black carbon (soot) aerosol in the lower stratosphere and upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1659-1662, doi:10.1029/92GL01801, 1992.

Pueschel, R. F., Boering, K. A., Verma, S., Howard, S. D., Ferry, G. V., Goodman, J., Allen, D. A., und Hamill, P.: Soot aerosol in the lower stratosphere: Pole-to-pole variability and contributions by aircraft, *J. Geophys. Res.* 102, 13113-13118, doi:10.1029/96JD03061, 1997.

R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, version 3.3.0, URL <https://www.R-project.org/>, 2016.

Rasband, W. S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2016.

Renard, J.-B., Brogniez, C., Berthet, G., Bourgeois, Q., Gaubicher, B., Chartier, M., Balois, J.-Y., Verwaerde, C., Auriol, F., Francois, P., Dageron, D., und Engrand, C.: Vertical distribution of the different types of aerosols in the stratosphere: Detection of solid particles and analysis of their spatial variability, *J. Geophys. Res.*, 113, D21303, doi:10.1029/2008JD010150, 2008.

Rietmeijer, F. J.: Interrelationships among meteoric metals, meteors, interplanetary dust, micrometeorites, and meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.*, 35, 1025-1041, 2000.

Rietmeijer, F. J. M.: Interplanetary Dust Particles, in: Meteorites, Comets, and Planets (ed. A. M. Davis), Treatise on Geochemistry Vol. 1, 95 pp., Elsevier-Pergamon, Oxford, 2005.

Rietmeijer, F. J. M., Della Corte, V., Ferrari, M., Rotundi, A., und Brunetto, R.: Laboratory analyses of meteoric debris in the upper stratosphere from settling bolide dust clouds, *Icarus*, 255, 217-234, 2016.

Robock, A., und Mao, J.: The volcanic signal in surface temperature observations, *J. Clim.*, 8, 1086-1103, 1995.

Rogaski, C. A., Golden, D. M., und Williams, L. R.: Reactive uptake and hydration experiments on amorphous carbon treated with NO₂, SO₂, O₃, HNO₃, and H₂SO₄, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 381-384, 1997.

Ross, M. N. und Sheaffer, P. M.: Radiative forcing caused by rocket engine emissions, *Earth's Future*, 2, 177-196, doi:10.1002/2013EF000160, 2014.

Russia IC: <http://www.russia-ic.com/news/show/8104/#.WdpEVjtpHIU> ; letzter Zugriff 08.10.2017.

Saunders, R. W., Möhler, O., Schnaiter, M., Benz, S., Wagner, R., Saathoff, H., Connolly, P. J., Burgess, R., Murray, B. J., Gallagher, M., Wills, R., und Plane, J. M. C.: An aerosol chamber investigation of the heterogeneous ice nucleating potential of refractory nanoparticles, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1227–1247, doi:10.5194/acp-10-1227-2010, 2010.

Saunders, R. W., Dhomse, S., Tian, W. S., Chipperfield, M. P., und Plane, J. M. C.: Interactions of meteoric smoke particles with sulphuric acid in the Earth's stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4387-4398, 2012.

Schmale, J., Schneider, J., Jurkat, T., Voigt, C., Kalesse, H., Rautenhaus, M., Lichtenstern, M., Schlager, H., Ancellet, G., Arnold, F., Gerding, M., Mattis, I., Wendisch, M., und Borrmann, S.: Aerosol layers from the 2008 eruptions of Mount Okmok and Mount Kasatochi: In situ upper troposphere and lower stratosphere measurements of sulfate and organics over Europe, *J. Geophys. Res.*, 115, D00L07, doi:10.1029/2009JD013628, 2010.

Schütze, K., Wilson, J. C., Weinbruch, S., Benker, N., Ebert, M., Günther, G., Weigel, R., und Borrmann, S.: Sub-micrometer refractory carbonaceous particles in the polar stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 12475-12493, doi:10.5194/acp-17-12475-2017, 2017.

Schumann, U., Weinzierl, B., Reitebuch, O., Schlager, H., Minikin, A., Forster, C., Baumann, R., Sailer, T., Graf, K., Mannstein, H., Voigt, C., Rahm, S., Simmet, R., Scheibe, M., Lichtenstern, M., Stock, P., Ruba, H., Schauble, D., Tafferner, A., Rautenhaus, M., Gerz, T., Ziereis, H., Krautstrunk, M., Mallaun, C., Gayet, J.-F., Lieke, K., Kandler, K., Ebert, M., Weinbruch, S., Stohl, A., Gasteiger, J., Groß, S., Freudenthaler, V., Wiegner, M., Ansmann, A., Tesche, M., Olafsson, H., und Sturm, K.: Airborne observations of the Eyjafjalla volcano ash cloud over Europe during air space closure in April and May 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2245-2279, doi:10.5194/acp-11-2245-2011, 2011.

Schwarz, J. P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Darbeheshti, M., Baumgardner, D. G., Kok, G. L., Chung, S. H., Schulz, M., Hendricks, J., Lauer, A., Kärcher, B., Slowik, J. G., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Langford, A. O., Loewenstein, M., und Aikin, K. C.: Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 111, D16207, doi:10.1029/2006JD007076, 2006.

Sheng, J.-X., Weisenstein, D. K., Luo, B.-P., Rozano, E., Stenke, A., Anet, J., Bingemer, H., und Peter, T.: Global atmospheric sulfur budget under volcanically quiescent conditions: Aerosol-chemistry-climate model predictions and validation, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 120, 256-276, 2015.

Sheridan, P. J. und Zoller, W. H.: Elemental Composition of Particulate Material Sampled from the Arctic Haze Aerosol, *J. Atmos. Chem.*, 9, 363-381, doi:10.1007/BF00052843, 1989.

Sheridan, P. J., Brock, C. A., und Wilson, J. C.: Aerosol particles in the upper troposphere and lower stratosphere: Elemental composition and morphology of individual particles in northern midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2587-2590, doi:10.1029/94GL01387, 1994.

Siddaway, J. M., und Petelina, S. V.: Transport and evolution of the 2009 Australian Black Saturday bushfire smoke in the lower stratosphere observed by OSIRIS and Odin, *J. Geophys. Res.*, 116, D06203, doi:10.1029/2010JD015162, 2011.

Siebert, J., Timmis, C., Vaughan, G., und Fricke, K. H.: A strange cloud in the Arctic summer stratosphere 1998 above Esrange (68°N), Sweden, *Ann. Geophys.*, 18, 505-509, doi:10.1007/s00585-000-0505-0, 2000.

Simkin, T., und Fiske, R. S.: Krakatau 1883, *Earthquake Information Bulletin*, 15, 128-133, 1983.

Smekens, A., Godoi, R. H. M., Berghmans, P., und van Grieken, R.: Characterisation of soot emitted by domestic heating, aircraft and cars using diesel or biodiesel, *J. Atmos. Chem.*, 52, 45–62, doi:10.1007/s10874-005-6903-7, 2005.

Solomon, S.: Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, 37, 275-316, doi:10.1029/1999RG900008, 1999.

Solomon, S., Ivy, D. J., Kinnison, D., Mills, M. J., Neely Ill, R. R., und Schmidt, A.: Emergence of healing in the Antarctic ozone layer, *Science*, 353, 2016.

Song, J., Alam, M., und Boehman, A. L.: Characterization of diesel and biodiesel soot, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 49, 767, 2004.

Steele, H. M., Eldering, A., Sen, B., Toon, G. C., Mills, F. P., und Kahn, B.H.: Retrieval of stratospheric aerosol size and composition information from solar infrared transmission spectra, *Appl. Opt.*, 42, 2140–2154, 2003.

Stokes, D.J.: Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM), John Wiley and Sons, Ltd, Publication, 221 pp., 2008.

Strand, L. D., Bowyer, J. M., Varsi, G., Laue, E. G., und Gauldin, R.: Characterization of Particulates in the Exhaust Plume of Large Solid-Propellant Rockets, *J. Spacecraft Rockets*, 18, 1981.

SPARC (Stratospheric Processes and their Role in Climate), Assessment of Stratospheric Aerosol Particles, edited by: Thomason, L. and Peter, T., SPARC Report No. 4, WMO/WCRP, 2006.

Strawa, A. W., Drdla, K., Ferry, G. V., Verma, S., Pueschel, P. F., Yasuda, M., Salawitch, R. J., Gao, R. S., Howard, S. D., Bui, P. T., Loewenstein, M., Elkins, J. W., Perkins, K., und Cohen, R.: Carbonaceous aerosol (soot) measured in the lower stratosphere during POLARIS and its role in stratospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, 104, 26753-26766, doi:10.1029/1999JD900453, 1999.

Testa Jr., J. P., Stephens, J. R., Berg, W. W., Cahill, T. A., Onaka, T., Nakada, Y., Arnold, J. R., Fong, N., und Sperry, P. D.: Collection of microparticles at high balloon altitudes in the stratosphere, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 98, 287-302, doi:10.1016/0012-821X(90)90031-R, 1990.

Torvela, T., Tissari, J., Sippula, O., Kaivosoja, T., Leskinen, J., Virén, A., Lähde, A., und Jokiniemi, J.: Effect of wood combustion conditions on the morphology of freshly emitted fine particles, *Atmos. Environ.*, 87, 65-76, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.01.028, 2014.

Tumolva; L., Park, J.-Y., Kim, J.-S., Miller; A. L., Chow; J. C., Watson, J. G., und Park, K.: Morphological and elemental classification of freshly emitted soot particles and atmospheric ultrafine particles using TEM/EDS, *Aerosol Sci. Technol.*, 44, 202–215, doi:10.1080/02786820903518907, 2010.

Twohy, C. H., und Gandrud, B. W.: Electron microscope analysis of residual particles from aircraft contrails, *Geophys. Res. Lett.* 25, 1359-1362, doi:10.1029/97GL03162, 1998.

Vander Wal, R. L., Bryg, V.M., und Hays, M.D.: Fingerprinting soot (towards source identification): physical structure and chemical composition, *J. Aerosol Sci.*, 41,108–117, doi:10.1016/j.jaerosci.2009.08.008, 2010.

Vernier, J. P., Thomason, L. W., Pommereau, J. P., Bourassa, A., Pelon, J., Garnier, A., Hauchecorne, A., Blanot, L., Trepte, C., Degenstein, D., und Vargas, F.: Major influence of tropical volcanic eruptions on the stratospheric aerosol layer during the last decade, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L12807, doi:10.1029/2011gl047563, 2011.

Vernier, J.-P., Fairlie, T. D., Natarajan, M., Wienhold, F. G., Bian, J., Martinsson, B. G., Crumeyrolle, S., Thomason, L. W., und Bedka, K. M.: Increase in upper tropospheric and lower stratospheric aerosol levels and ist potential connection with Asian pollution, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 120, 1608 – 1619, doi:10.1002/2014JD022372, 2015.

Vester, B. P., Ebert, M., Barnert, E. B., Schneider, J., Kandler, K., Schütz, L., und Weinbruch, S.: Composition and mixing state of the urban background aerosol in the Rhein-Main area (Germany), *Atmos. Environ.*, 41, 6102-6115, 2007.

Vogel, B. Günther, G., Müller, R., Grooß, J.-U., und Riese, M.: Impact of different Asian source regions on the composition of the Asian monsoon anticyclone and of the extratropical lowermost stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 13699 – 13716, doi:10.5194/acp-15-13699-2015, 2015.

Vogel, B. Günther, G., Müller, R., Grooß, J.-U., Afchine, A., Bozem, H., Hoor, P., Krämer, M., Müller, S., Riese, M., Rolf, C., Spelten, N., Stiller, G. P., Ungermann, J., und Zahn, A.: Long-range transport pathways of tropospheric source gases originating in Asia into the northern lower stratosphere during the Asian monsoon season 2012, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 15301 – 15325, doi:10.5194/acp-16-15301-2016, 2016.

Voigt, C., Schlager, H., Roiger, A., Stenke, A., Reus, M. D., Borrmann, S., Jensen, E., Schiller, C., Konopka, P. und Sitnikov, N.: Detection of reactive nitrogen containing particles in the

tropopause region—evidence for a tropical nitric acid trihydrate (NAT) belt, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7421-7430, 2008.

von Zahn, U.: The total mass flux of meteoroids into the Earth's upper atmosphere, 17th ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research, 590, 2005.

Watts, S. F.: The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide, *Atmos. Environ.*, 34, 761–779, 2000.

Weigel, R.: Ultrafeine Aerosolpartikel in der Stratosphäre: Charakterisierung eines Kondensationskernzählers und in-situ-Messungen in polaren, mittleren und tropischen Breiten, Promotionsschrift am Fachbereich Physik der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz, 2005.

Weigel, R., Hermann, M., Curtius, J., Voigt, C., Walter, S., Böttger, T., Lepukhov, B., Belyaev, G., und Borrmann, S.: Experimental characterization of the COndensation PArTicle counting System for high altitude aircraft-borne application, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 243-258, doi:10.5194/amt-2-243-2009, 2009.

Weigel, R., Volk, C. M., Kandler, K., Hösen, E., Günther, G., Bogel, B., Grooß, J.-U., Khaykin, S., Bekyaev, G. V., und Borrmann, S.: Enhancements of the refractory submicron aerosol fraction in the Arctic polar vortex: feature or exception?, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12319-12342, doi:10.5194/acp-14-12319-2014, 2014.

Weinbruch, S., Benker, N., Kandler, K., Ebert, M., Ellingsen, D. G., Berlinger, B., und Thomassen, Y.: Morphology, chemical composition and nanostructure of single carbon-rich particles studied by transmission electron microscopy: source apportionment in workroom air of aluminium smelters, *Anal. Bioanal. Chem.*, 408, 1151-1158, doi:10.1007/s00216-015-9217-x, 2016.

Wentzel, M., Gorzawski, H., Naumann, K.-H., Saathoff, H., und Weinbruch, S.: Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols, *Aerosol Science*, 34, 1347-1370, doi:10.1016/S0021-8502(03)00360-4, 2003.

Wilson, J. C., Blackshear, E. D., und Hyun, J. H.: The function and response of an improved stratospheric condensation nucleus counter, *J. Geophys. Res.*, 88, 6781-6785, 1983.

Wise, M. E., Brooks, S. D., Garland, R. M., Cziczo, D. J., Martin, S. T., und Tolbert, M. A.: Solubility and freezing effects of Fe²⁺ and Mg²⁺ in H₂SO₄ solutions representative of upper tropospheric and lower stratospheric sulfate particles. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108, 2003.

Xu, L., Okada, K., Iwasaka, Y., Hara, K., Okuhara, Y., Tsutsumi, Y., und Shi, G.: The composition of individual aerosol particle in the troposphere and stratosphere over Xianghe (39.453_ N, 117.03_ E), China, *Atmos. Environ.*, 35, 3145–3153, 2001.

Yamato, M., und Ono, A.: Chemical and physical properties of stratospheric aerosol particles in the vicinity of tropopause folding, *J. Meteor. Soc. Japan*, 67, 147-166, 1989.

Yu, F., und Turco, R. P.: The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plumes: Numerical simulations and comparisons with observations, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 103, 25915-25934, 1998.

Zolensky, M. E., und Mackinnon, I. D. R.: Accurate stratospheric particle size distributions from a flat plate collection surface, *J. Geophys. Res.*, 90, 5801-5808, 1985.

Zolensky, M. E., McKay, D. S., und Kaczor, L. A.: A Tenfold Increase in the Abundance of Large Solid Particles in the Stratosphere, as Measured Over the Period 1976-1984, *J. Geophys. Res.*, 94, 1047-1056, doi:10.1029/JD094iD01p01047, 1989.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1:** Partikelneubildung und Eintrag in die Stratosphäre. In Anlehnung an Holton et al. (1995), Weigel (2005) und Kremser et al. (2016). Der Verlauf der Tropopause ist schematisch mit einer dicken schwarzen Linie dargestellt. Sie erreicht bis zu 17 km Höhe bei $\theta = 380$ K am Äquator und sinkt an den Polen bis auf 8 km bei etwa 300 K ab. 6
- Abbildung 3.1:** Boxplots der Elementverhältnisse (Intensitätsverhältnisse), ermittelt mit EDX im SEM und TEM. Die jeweilige Zahl in der linken bzw. rechten oberen Ecke beschreibt die Anzahl der Partikel, die für die SEM/TEM-Messungen in den Plot eingegangen sind. Das obere und untere Quartil werden als Box, der Median als dicker Strich innerhalb der Box und die minimalen und maximalen Werte als Whiskers dargestellt. 17
- Abbildung 3.2:** TEM Hellfeldaufnahme. Ausschnitt aus einem Abscheidefleck. Partikel a) vor und b) nach Verdampfen des volatilen Materials. Blaue umrandete Partikel sind volatil unter dem Elektronenstrahl. Sie bestehen aus Sulfat/Hydrogensulfat. Refraktäre Kohlenstoffpartikel sind durch einen roten Kreis gekennzeichnet. Der grüne Kreis zeigt ein refraktäres Kohlenstoffpartikel, das intern mit den volatilen Sulfaten/Hydrogensulfaten gemischt ist. 19
- Abbildung 3.3:** TEM Hellfeldaufnahme a) eines typischen, refraktären Kohlenstoffpartikels von Probe H (19.1 km). Das Bild ist repräsentativ für alle refraktären Kohlenstoffpartikel. Die Morphologie hängt nicht von der chemischen Zusammensetzung, Größe oder Nanostruktur ab. b)-e) EDX-Spektren von unterschiedlichen Partikeln, die Spuren verschiedener Elemente enthalten: b) refraktäres Partikel mit Fe, Cr und Ni, c) Fe und Cr, d) Fe und e) ohne Spuren weiterer Elemente. Die Partikel bestehen hauptsächlich aus C und O. Geringe Gehalte an Si treten immer auf und könnten teilweise ein Artefakt des Substrates sein. S stammt von umgebenden schwefelhaltigen Partikeln, Cu vom TEM-Grid. 21
- Abbildung 3.4:** Median sub- Elementvorkommen (ohne die Elemente C und O) von Ni, Fe, Cr, S und Si (at %) der refraktären Kohlenstoffpartikel, ermittelt mit SEM-EDX. Probe K wurde von der Abbildung entfernt, da ein unterschiedliches Substrat mit höherem Si-Gehalt verwendet wurde. 22
- Abbildung 3.5:** RTEM (oben links) und Elementverteilungsbilder eines einzelnen refraktären Kohlenstoffpartikels (Probe C, 19.8 km). 23
- Abbildung 3.6:** Multi-Point-Messung an einem Partikel (a-c; e) und dem Substrat (d). Die Elementverteilung innerhalb des Partikels ist inhomogen. Cu stammt vom TEM-Grid. 24

| | |
|---|----|
| Abbildung 3.7: Zensierte Boxplots der Elementverhältnisse relativ zu C (at %) ermittelt mit SEM-EDX (30 Partikel pro Probe). Probe K wurde von der Abbildung entfernt, da ein unterschiedliches Substrat genutzt wurde. Die horizontalen Linien kennzeichnen die Nachweisgrenze aus Tabelle 3.2. Werte unterhalb dieser werden nicht gezeigt..... | 26 |
| Abbildung 3.8: Boxplot der Partikelgröße (äquivalent projizierter Flächendurchmesser) für alle Partikelproben der SOLVE-Kampagne..... | 27 |
| Abbildung 3.9: TEM Hochauflösungsaufnahmen von verschiedenen refraktären Kohlenstoffpartikeln. Partikel a) (Probe G; 17.4 km) und b) (Probe B; 19.4 km) sind vollständig amorph, Partikel c) und d) (beide Probe G; 17.4 km) zeigen partielle Ordnung in einigen Bereichen des Partikels..... | 28 |
| Abbildung 3.10: Zensierte Boxplots der Elementverhältnisse (at%) relativ zu C für Partikel, die außerhalb und innerhalb des polaren Vortex gesammelt wurden. Die Zahlen in der linken bzw. rechten oberen Ecke einer jeden Box zeigen die Anzahl, wie viele Partikel in den jeweiligen Boxplot eingegangen sind. Probe K wurde von der Abbildung entfernt, da für diese ein unterschiedliches Substrat benutzt wurde. Die horizontalen Linien kennzeichnen die Nachweisgrenze aus Tabelle 3.2. Werte unterhalb dieser werden nicht gezeigt..... | 30 |
| Abbildung 4.1: CAD-Zeichnung des Mechanischen Aufbaus des Experiments. Bosch-Rexroth®-Profile bilden einen Quader. Das Gestänge ist an den Ecken durch Würfel verbunden. Die Bodenplatte besteht aus Aluminium, ebenso eine Seitenplatte, die zusätzlich Aussparungen für die Befestigung unterschiedlicher Komponenten enthält. Zur Verbindung mit der Gondel werden an der Unterseite der Bodenplatte Gummipuffer angebracht, um das Experiment gegen Erschütterungen abzufedern. Die Befestigung an der Gondel erfolgt über zwei weitere schmale Aluminiumprofile. | 47 |
| Abbildung 4.2: Thermische Isolierung mit schwarzen Platten aus Polyethylenschaum. a) offene Ansicht, b) geschlossene Ansicht (Fotos: K. Schütze). Die Isolierplatten wurden mit Nygonschrauben am Gestänge befestigt, um thermische Brücken zu verhindern. Über den Einlass, Auslass, die Stecker für die Stromversorgung und die E-Link Verbindung sind allerdings unvermeidbare thermische Brücken gegeben..... | 49 |
| Abbildung 4.3: Übersicht des Experiments..... | 51 |
| Abbildung 4.4: Die verschiedenen Komponenten des Experiments. | 52 |
| Abbildung 4.5: Übersicht des Multi MINI. Der Luftstrom gelangt über den Einlass in den Impaktor. Über den Einlassverteiler wird er dann zu einer Düse geleitet, die auf einer | |

| | |
|---|----|
| großen und einer kleinen Stufe mit Substraten bestückt ist. Im hinteren Teil des Impaktors befinden sich die Steuerungseinheit und die Ventile. Abbildung nach Konrad Kandler, TU Darmstadt. | 53 |
| Abbildung 4.6: Diaphragmapumpe von Hargraves Fluidics..... | 53 |
| Abbildung 4.7: Benutzeroberfläche zur Steuerung des COSPA Experiments, bestehend aus drei Bereichen. Daten für Druck und Temperatur innerhalb und außerhalb des Versuchsaufbaus, Bereich zum Aktivieren und Deaktivieren einzelner Ventile, sowie der untere Bereich zum Ein- und Ausschalten der beiden parallel laufenden Pumpen. | 55 |
| Abbildung 4.8: Zeitreihe der Betriebstemperatur der Pumpe bei Raumtemperatur. | 56 |
| Abbildung 4.9: Temperaturmessung mittels zwei Sensoren am Arduino Bord in der Kältekammer..... | 57 |
| Abbildung 4.10: Test der Pumpe bei -20°C Umgebungstemperatur..... | 58 |
| Abbildung 4.11: Test der Pumpe bei -20°C und Einziehen -80°C kalter Luft. Rapide Zunahme der Pumpentemperatur nach Starten des Experimentes gefolgt von einem kontinuierlichen Abfall der Temperatur. Gleichzeitig bleibt die Umgebungstemperatur konstant bei -20 °C (außer eines Ausreißers nach 87 min). | 59 |
| Abbildung 4.12: Temperaturverlauf der Temperatur an der Pumpe in einer Kältekammer, deren Temperatur bis auf -82°C heruntergeregelt wird. | 60 |
| Abbildung 4.13: Flugroute des BEXUS 20-Ballons. Der Start erfolgte auf dem Gelände des ESRANGE Space Centers. Nach einer Flugdauer von 229 Minuten wurde die Gondel gezielt vom Ballon getrennt und landete auf finnischem Staatsgebiet. | 61 |
| Abbildung 4.14: Das Bild zeigt die Gondel des BEXUS 20 Ballons auf der Seite liegend in einem bewaldeten Gebiet. Die schwarze Box des COSPA-Experiments ist in der Bildmitte zu sehen. Bild: SSC Space. | 62 |
| Abbildung 4.15: Höhen-/Zeitverlauf des BEXUS-Ballonfluges. | 62 |
| Abbildung 4.16: Temperatur- und Druckverlauf während des BEXUS 20 Fluges. Daten in Rot, hellgrün und violett wurden von den Sensoren an Bord von COSPA gemessen, Daten in hell- und dunkelblau vom EBASS-System an Bord von BEXUS 20. | 66 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 4.17: Verlauf des Drucks (p; in mbar) und der Temperatur (T; in °C) mit der Höhe gemessen von COSPA und EBASS. Die berechnete Tropopausenhöhe (11.7 km) ist durch eine gestrichelte rote Linie gekennzeichnet..... | 66 |
| Abbildung 4.18: Korrelogramm der gemessenen Temperatur von EBASS und COSPA (T outside)..... | 67 |
| Abbildung 4.19: Thermische Isolation des COSPA Experiments a) unversehrt vor dem Experiment und b) nach dem Stratosphärenflug. Die Vorderseite ist, vermutlich durch die solare Strahlung, sichtlich verformt. Bilder: K. Schütze..... | 68 |
| Abbildung 4.20: Typisches volatiles Partikel aus Probe 1 (a) vor und (b) nach Beschuss mit Elektronen. Das Partikel besteht hauptsächlich aus S und O. Ni stammt vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Probenhalter. C stammt hauptsächlich vom Substrat. | 69 |
| Abbildung 4.21: Typisches Bild eines impaktierten Partikels mit Halo beispielhaft für Proben 2, 3, 5 und 6 (a). Die meisten Partikel sind unter dem Elektronenstrahl stark volatil (b) und von Halos umgeben (gelbe Pfeile). Sie bestehen aus S und O. Ni stammt vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Probenhalter. C stammt zumindest teilweise vom Substrat (c). | 70 |
| Abbildung 4.22: Morphologie eines typischen stickstoffreichen Partikels (a) vor, (b) während und (c) nach dem Beschuss mit Elektronen. Die Partikel bestehen hauptsächlich aus C, N und O. Weiterhin kommt S in den Partikeln vor sowie ein geringer Anteil Cl. Ni stammt vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Halter. | 71 |
| Abbildung 4.23: Mittelwert der chemischen Zusammensetzung der volatilen Partikel pro Probe. Die erste Probe wurde in der Troposphäre gesammelt. Probe 2 entstammt der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. Proben 3-8 wurden innerhalb der Stratosphäre gesammelt, wobei die letzten vier Proben der Gleitphase in 28.2 km Höhe entstammen. Troposphärische volatile Partikel bestehen aus Sulfaten und C. Die stratosphärischen Partikel sind dominiert von Nitraten. Proben 4, 7 und 8 enthalten zusätzlich Cl. C wird vermutlich durch Bildung eines Kohlenstofffilms auf dem Detektorfenster deutlich überschätzt. | 72 |
| Abbildung 4.24: TEM-Aufnahme eines mit Sulfat intern gemischten Rußpartikels a) vor und b) nach Elektronenbeschuss. Das EDX-Spektrum c) zeigt nur die Elemente C und O, d) extern gemischtes Rußpartikel mit K und das zugehörige Spektrum e). Ni stammt vom Grid | |

| | |
|--|----|
| des TEM-Netzes, Cu vom TEM-halter und S vom Sulfat des intern gemischten Partikels bzw. Streustrahlung umgebender Partikel. | 75 |
| Abbildung 4.25: Stabiles komplexes Salzpartikel a) mit einem Durchmesser von ca. 200 nm. Das Spektrum b) zeigt ein Ca-reiches Sulfatpartikel, das Mg enthält. C stammt von der Folie, Ni vom Grid des Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes..... | 76 |
| Abbildung 4.26: Bedingt stabiles komplexes Salzpartikel a) vor dem Beschuss mit Elektronen und b) danach. Das Partikel hat einen Durchmesser entlang der Längsachse von ca. 200 nm. Alkalimetalle (Na und K) bilden mit dem Sulfatanion das Partikel c). C stammt von der Folie, Ni vom Grid des Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes..... | 77 |
| Abbildung 4.27: Intern gemischtes Siliziumoxidpartikel in Sulfat a) vor und b) nach dem Beschuss mit Elektronen. Bei Hochauflösung werden die sphärischen Nanopartikel besser sichtbar c). Die Partikel bestehen aus d) Si und O. C stammt vom TEM-Netz, N und S von dem verdampfenden volatilen Material (Ammonium/Nitrate/Sulfate), Ni vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom TEM-Netzhalter..... | 78 |
| Abbildung 4.28: a) TEM-Aufnahme eines Eisenoxidpartikels. Das EDX-Spektrum b) zeigt die Elemente Fe und O. In grau unterlegt sind die Elemente C und Si, die vom TEM-Netz stammen, S von umgebenden volatilen Sulfatpartikeln, Ni vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes. | 79 |
| Abbildung 4.29: Eisen-Magnesiumreiche Silikate, intern mit volatilen Sulfatpartikeln gemischt. a) und b) zeigen das Partikel vor- und nach Elektronenbeschuss; c) zeigt den strahlstabilen Teil des Partikels, der ein Agglomerat aus Nanopartikeln darstellt. Die Agglomerate haben einen Durchmesser von ca. 200 nm. Sie bestehen aus den Elementen Fe, Mg, Si und O; d) in grau unterlegt sind das Element C, das vom TEM-Netz stammt, S von umgebenden volatilen Sulfatpartikeln, Ni vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes. | 80 |
| Abbildung 4.30: Fe-Mg-reiches Silikatpartikel, intern mit volatilen Sulfatpartikeln gemischt a, b). Das Partikel hat einen Durchmesser von ca. 200 nm und besteht aus Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 42 nm. Das Partikel besteht aus den Elementen Fe, Mg, Si und O. d) In grau unterlegt sind das Element C, das vom TEM-Netz stammt, S von umgebenden volatilen Sulfatpartikeln, Ni vom Grid des TEM-Netzes und Cu vom Halter des TEM-Netzes. | 81 |

Abbildung 4.31: Al-oxidpartikel mit Mg, Fe und Si, intern gemischt mit volatilen Sulfatpartikeln (a). Der refraktäre Einschluss wird erst nach verdampfen des volatilen Materials sichtbar (b, c). Aufgrund der Ähnlichkeit einzelner sichtbarer Nanopartikel (c) kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Einschlüsse von eisen- und magnesiumreichen Silikaten in einer Aluminiumoxidmatrix handelt. Die in schwarz dargestellten Elemente in d) kommen vom Partikel. In grau unterlegt sind die Elemente C, das vom Substrat des TEM-Netzes stammt, Ni vom Grid des TEM-Netzes, Cu vom TEM-Netzhalter und S von den volatilen Sulfatpartikeln. 82

Abbildung 4.32: Histogramm des relativen Verhältnisses der Elemente Mg, Fe und Al zu Si, normalisiert zur durchschnittlichen Zusammensetzung nach Rietmeijer, 2005 (Tabelle 4.6); a) der chondritischen durchschnittlichen Zusammensetzung CI (Bulk CI; benannt nach Chondrit Ivuna) b) IDP Aggregaten, c) der CI Matrix und d) der chondritischen durchschnittlichen Zusammensetzung CM (Bulk CM; benannt nach Chondrit Mighei) von 19 stratosphärischen Partikeln. Klassenbreite=0.2. Acht Partikel enthalten kein Al und sind daher im Si/Al-Verhältnis nicht dargestellt. Die Elementverhältnisse von Partikeln mit Element zu Si-Verhältnissen größer als 2 werden jeweils in der rechten oberen Ecke gezeigt. 92

Tabellenverzeichnis

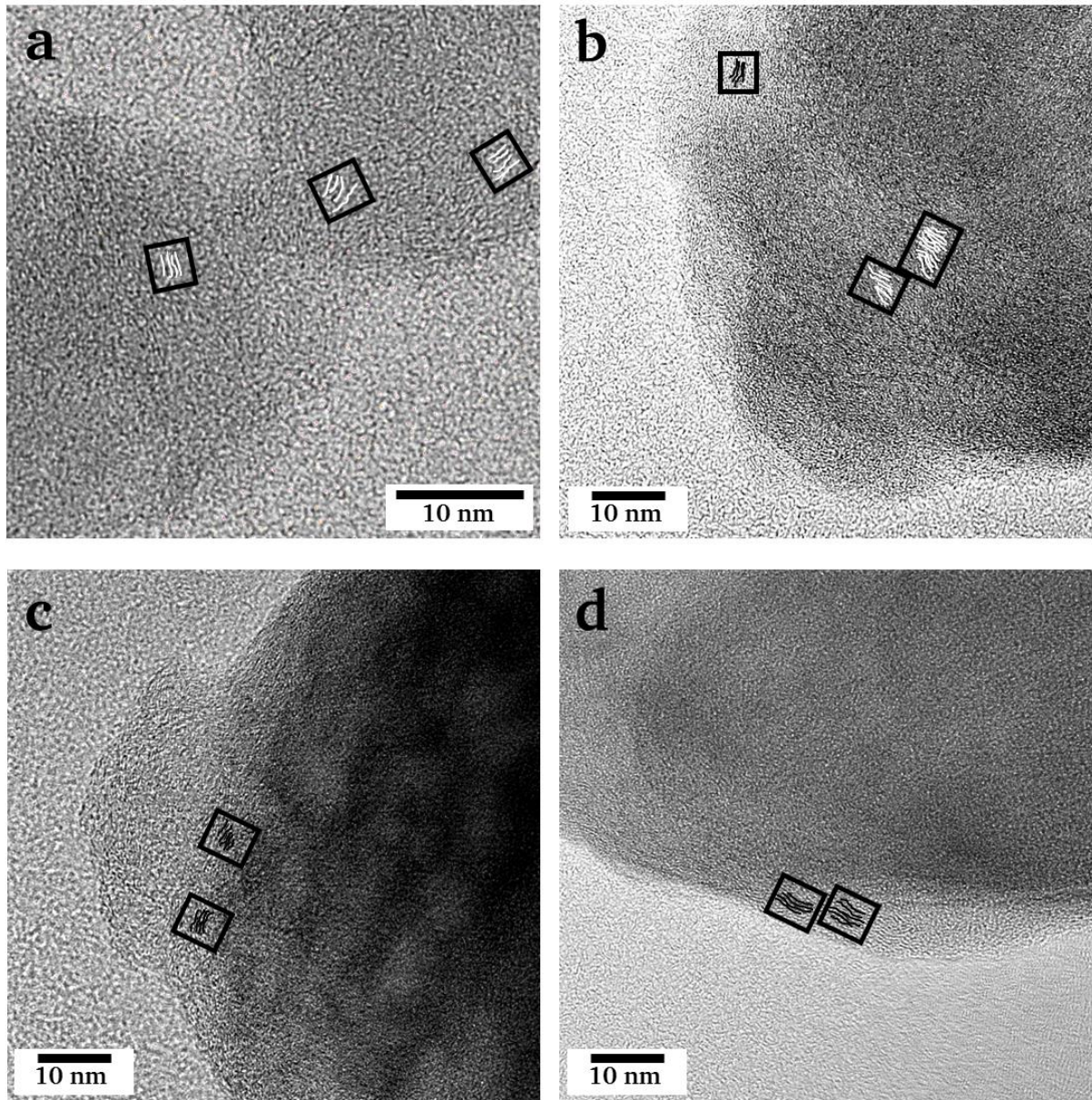
| | |
|--|----|
| Tabelle 3.1: Meteorologische Bedingungen bei der Probensammlung. | 12 |
| Tabelle 3.2: Nachweisgrenze für Langzeitmessung der einzelnen Partikel. | 15 |
| Tabelle 3.3: Absolute Anzahlhäufigkeiten der refraktären Kohlenstoffpartikelgruppen. | 23 |
| Tabelle 3.4: Netzebenenabstand von Partikeln der SOLVE-Proben, die eine partielle Ordnung zeigen. | 29 |
| Tabelle 3.5: Nomenklatur für kohlenstoffreiche Partikel. | 32 |
| Tabelle 3.6: Partikelgruppen, die extern gemischt mit kohlenstoffreichen Partikeln in der Stratosphäre auftreten..... | 35 |
| Tabelle 3.7: Charakteristika kohlenstoffreicher Partikel verschiedener Quellen..... | 38 |
| Tabelle 4.1: Dimensionen und Masse des Experimentes..... | 47 |
| Tabelle 4.2: Stromverbrauch der einzelnen Komponenten des Experimentes. | 50 |
| Tabelle 4.3: Sammelbedingungen..... | 63 |
| Tabelle 4.4: Absolute Anzahl und 95% Konfidenzintervall (in Klammern; nach Gleichung 4-1 und 4-2) der refraktären Partikel, die in der Troposphäre und Stratosphäre gesammelt wurden. | 73 |
| Tabelle 4.5: Elementverhältnisse von Mg, Fe und Al relativ zu Si, sowie Zuordnung zu Orthopyroxenen oder Olivinen. | 89 |
| Tabelle 4.6: Durchschnittliche Zusammensetzung chondritisch aggregierter IDPs (at%) im Vergleich mit der CI (benannt nach Chondrit Ivuna) Matrix, meteoritischem CI und CM (benannt nach Chondrit Mighei) Bulkzusammensetzung (nach Rietmeijer, 2005) der Elemente Mg, Fe und Al zu Si..... | 90 |
| Tabelle 4.7: Elementverhältnisse von Mg, Fe und Al relativ zu Si für fünf Al-reiche Partikel. | 93 |

Anhang A

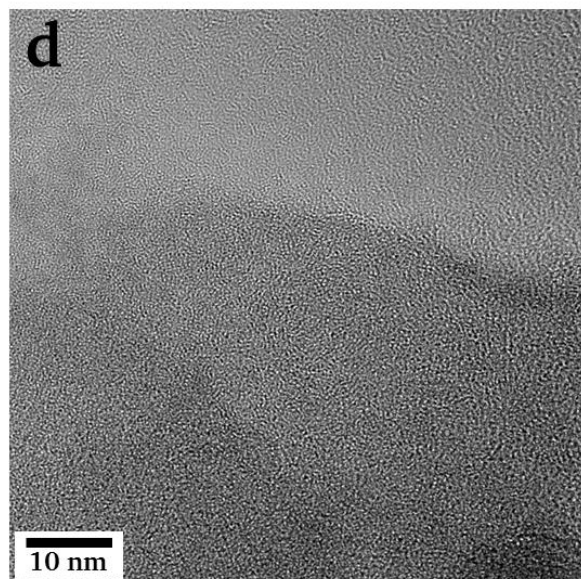
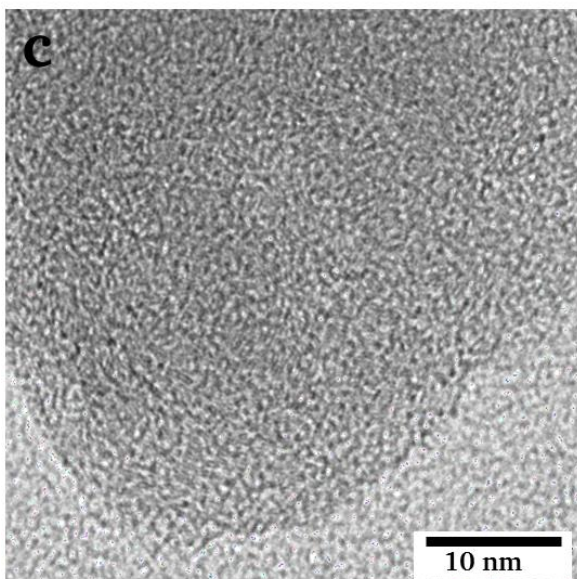
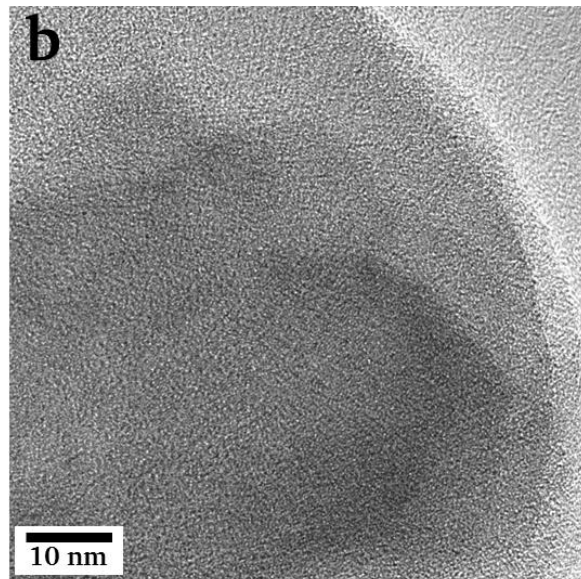
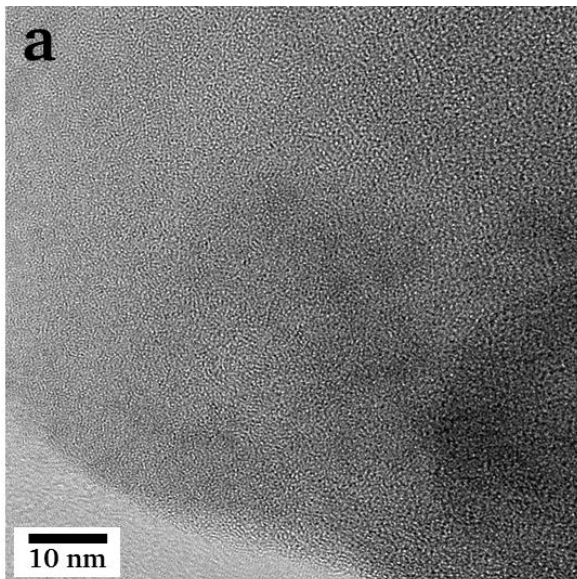
Berechnung der Nachweisgrenze beispielhaft an Sauerstoff bei 900s Messzeit:

- 1) Zahl der Nettoimpulse von Sauerstoff: 2991 [-]
- 2) Zahl der Untergrundimpulse von Sauerstoff: 657 [-]
- 3) Streuung des Untergrunds: $\sqrt{657}$ [-]
- 4) Das Signal ist nachweisbar, wenn es größer als $657 + 3 \cdot \sqrt{657} = 733.87$ [-] ist.
- 5) Nettosignal der NWG: $3 \cdot \sqrt{657} = 76.9$ [-]
- 6) Nettosignal der NWG umgerechnet in at %:
$$\frac{11.39 \text{ [at\%]} \text{ (für Sauerstoff)} \cdot 76,9 \text{ [-]} \text{ (Nettosignal der Nachweisgrenze)}}{2991 \text{ [-]} \text{ (Nettoimpuls für Sauerstoff)}}$$
$$= 0.2928 \text{ [at\%]}$$
- 7) Nachweisgrenze Sauerstoff/Konzentration von Kohlenstoff aus Referenzspektrum:
 $0.2928 \text{ [at\%]} / 85.3 \text{ [at\%]} = 0.0034 \text{ [-]}$

Anhang B



Anhang B1: TEM Hochauflösungsaufnahmen von verschiedenen refraktären Kohlenstoffpartikeln der Proben G; 17.4 km (a, b, c) und C; 19.8 km (d), die eine partielle Ordnung in einigen Bereichen des Partikels zeigen.



Anhang B2: TEM Hochauflösungsaufnahmen von verschiedenen refraktären Kohlenstoffpartikeln der Proben G; 17.4 km (Partikel a, b, c) und C; 19.8 km (Partikel d), ohne Ordnung.

Anhang C

Absolute Anzahl refraktärer Partikel in der Troposphäre und Stratosphäre pro Probe.

| | Troposphäre | | Troposphäre -Stratosphäre | | Stratosphäre | | | |
|-----------------------------------|-----------------|---|------------------------------|---|--------------|----|---|---|
| Probennummer | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Partikelgruppe | Absolute Anzahl | | | | | | | |
| Ruß (intern u. extern gemischt) | 8 | 6 | | | | | | |
| Komplexe Salze (Na, K, Ca, Mg, S) | 3 | 3 | 2 | 4 | | | 2 | |
| Si _x O _y | - | | | 2 | | 2 | | |
| Eisenoxide | - | | | | 1 | | | |
| Fe- und Mg-reiche Silikate | - | | | | 7 | 12 | | |
| Aluminiumoxide | - | | | | 4 | 1 | | |

Danksagung

Für die Betreuung, Geduld und Unterstützung während aller Phasen der Arbeit möchte ich insbesondere Herrn Prof. Dr. Stephan Weinbruch danken.

Herrn Prof. Dr. Martin Ebert möchte ich für seine Ratschläge und vielen fachlich anregenden Gespräche im Verlauf der Durchführung dieser Arbeit sowie Motivation und Vertrauen während der Durchführung des BEXUS-Projektes danken.

Herrn Prof. Dr. Stephan Borrmann und Dr. Ralf Weigel von der Universität Mainz gilt mein großer Dank für die Bereitstellung der Proben aus der SOLVE-Kampagne sowie die vielen tiefgehenden Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dr. habil. Miklós Szakáll von der Universität Mainz und Alexander Jost vom MPI für Chemie in Mainz danke ich für ihre umfangreiche Hilfe und Unterstützung während der Komponententests für BEXUS in der Kältekammer am Windkanal in Mainz.

Herrn Dr. Peter Hoppe möchte ich herzlich für seine Geduld bei den Versuchen der Probenmessung in der NanoSIMS danken.

Herrn Prof. Dr. Konrad Kandler danke ich herzlich für seine Ratschläge und Ideen bei der Vorbereitung des BEXUS Projekts.

Markus Hartmann war eine Große Hilfe während der Planung und Durchführung während BEXUS. Ihm gilt ebenso mein Dank wie allen anderen COSPA-Mitgliedern, Simon Mawn und Dieter Bischoff vom Zentrum für Angewandte Raumfahrttechnik und Mikrogravitation und allen weiteren Reviewern von DLR, SNSB und ESA.

Meinen Kollegen, Mitdoktoranden und Kommilitonen Dr. Nathalie Benker, Stine Eriksen Hammer, Dr. Anette Worringen, Thomas Dirsch, Astrid Kern, Andebo Waza, Dr. Dirk Scheuvers, Tobias Necke, Tobias Hill und Kerstin Stricker danke ich für die schöne Zeit, viele nette Gespräche und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meinem Partner Christian danke ich für die große Unterstützung in allen Phasen der Anfertigung dieser Arbeit.

Ein sehr wichtiger Dank gilt meinen Eltern für Ihre Förderung und Unterstützung und den immerwährenden Glauben an mich. Vielen, vielen Dank dafür.

Lebenslauf

Katharina Schütze

Geboren am 18.03.1986 in Frankfurt am Main



Ausbildung

| | |
|-------------------|---|
| Seit 12/2013 | Doktorandin an der Technischen Universität Darmstadt, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Umweltmineralogie |
| 10/2006 – 05/2013 | Studium der Angewandten Geowissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt |
| 10/2005 – 10/2006 | Studium der Politikwissenschaft an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität in Frankfurt am Main sowie Philipps-Universität Marburg |
| 06/2005 | Anna-Schmidt-Schule, Gymnasium in Frankfurt am Main |

Berufliche Erfahrungen

| | |
|-------------------|---|
| 03/2017 – 05/2017 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Technischen Universität Darmstadt, Institut für Angewandte Geowissenschaften, FG Atmosphärisches Aerosol und Umweltmineralogie |
| 12/2013 – 02/2017 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Mainz, Institut für Physik der Atmosphäre |